

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO
POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)**

RENATE MARIA RAMOS WELLEN

Campina Grande – PB

2002

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais Não-Metálicos

Orientador: Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande – PB

Fevereiro / 2002



W447c Wellen, Renate Maria Ramos
Cinetica de cristalizacao a frio do poli (tereftalato de etileno) / Renate Maria Ramos Wellen. - Campina Grande, 2002.
99 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

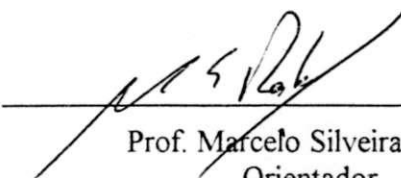
1. Policondensados de Poliester 2. Poli (Tereftalato de Etileno) - 3. Cristalizacao a Frio 4. Cinetica 5. Dissertacao I. Rabello, Marcelo Silveira, Prof. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 678.674(043)

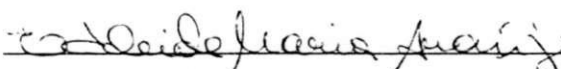
CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

Renate Maria Ramos Wellen


Dissertação defendida e aprovada, em 22/03/2002, pela banca examinadora:



Prof. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
DEMa – UFPB



Prof. Edicleide Maria Araújo
Examinadora
DEMa – UFPB



Prof. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho
Examinador Externo
DEMa – UFPB

Campina Grande – Paraíba
Março de 2002

Ao Gustavo, por todo o carinho.

Aos meus pais, Aloys e Josélia.

Aos meus irmãos, André e Ana Luíza.

Agradeço a Marcelo Rabello sua orientação e apoio, que muito contribuíram para o meu desenvolvimento intelectual. Agradeço também ao amigo Guilhermino por toda sua ajuda.

Esta Dissertação foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal da Paraíba, com o auxílio da Terphane Ltda e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Símbolos e Abreviaturas

ρ	Densidade da amostra
θ	Fração de material transformado
σ	Energia livre superficial da face perpendicular à cadeia molecular, por unidade de área
$\Delta\phi$	Energia livre de Gibbs para formação de um núcleo
$\Delta\phi^*$	Energia livre de Gibbs para formação de um núcleo de dimensões críticas
σ'	Energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular, em contato com o substrato, por unidade de área
ρ_a	Densidade de uma amostra completamente amorfa
ρ_c	Densidade de uma amostra completamente cristalina
σ_e	Energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular, por unidade de área
Δf	Variação de energia livre entre a fase cristalina e a fase amorfa, por unidade de volume
ΔF	Energia livre de ativação para o processo de transporte através da interface líquido superesfriado – cristal
Δh	Calor de fusão por unidade de volume na temperatura de fusão de equilíbrio
ΔH_μ	Calor de fusão de uma amostra completamente cristalina
ΔH_{cc}	Calor de cristalização sob contínuos resfriamentos
ΔH_m	Calor de fusão de uma amostra
σ_s	Energia livre superficial do substrato
ΔT	Superesfriamento
a	Distância entre cadeias poliméricas
A_∞	Área total sob a curva de cristalização
A_t	Área sob a curva de cristalização do instante zero ao instante t
b	Constante
C	Taxa de cristalização
d	Diâmetro fribilar

DEG	Glicol dietilênico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
G	Taxa de crescimento
h	Constante de Planck
I_a	Intensidade de difração amorfa
I_c	Intensidade de difração cristalina
k	Constante de Boltzmann
K	Constante de velocidade (Equação de Avrami)
K'	Constante de velocidade (Equação de Ozawa)
L	Espessura do cristal lamelar
l	Comprimento de um núcleo
l*	Comprimento de um embrião (núcleo) com tamanho crítico
m	Expoente de Ozawa
M_w	Peso molecular ponderal médio
N	Taxa de nucleação
n	Número de moléculas (número de Avogrado)
n	Expoente de Avrami
N	Número de núcleos
N'(τ)	Velocidade de nucleação homogênea
N°	Número de núcleos heterogêneos por unidade de volume
PEEK	Poli (éter éter cetona)
PET	Poli (etileno tereftalato)
PPS	Poli (Fenileno Sulfeto)
r	Dimensão linear do núcleo (raio no caso de um esferulito)
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
T_∞	Temperatura no final do processo de cristalização
t_∞	Tempo final do processo de cristalização
T₀	Temperatura no início do processo de cristalização
t₀	Tempo inicial do processo de cristalização
t_{1/2}	Tempo para 50% do material seja cristalizado

T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_m°	Temperatura de fusão de equilíbrio
U^*	Energia apresentando um valor próximo a 6 KJ mole^{-1}
v	Número de cadeias poliméricas de um embrião
v^*	Núcleo com tamanho crítico
$X(t)$	Variação da cristalinidade com o tempo
X_c	Grau de cristalinidade
X_{∞}	Grau de cristalinidade final (em tempos longos)
X_{rel}	Cristalinidade relativa

Resumo

Título: Cinética de cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno)

Autora: Renate Maria Ramos Wellen

Orientador: Marcelo Silveira Rabello

Palavras chave: poli (tereftalato de etileno), cristalização a frio, cinética.

O pico de cristalização exotérmico que é freqüentemente observado durante o aquecimento do poli (tereftalato de etileno) (PET) no calorímetro exploratório diferencial (DSC) é atribuído ao ordenamento parcial das regiões amorfas e é denominado pico de cristalização a frio. Neste trabalho a cinética da cristalização a frio isotérmica e não isotérmica do PET foi investigada através de DSC, difração de raios-X e ensaios mecânicos. A taxa de cristalização isotérmica do PET foi determinada como função da temperatura e uma análise de AVRAMI foi realizada. Os resultados indicaram que em baixas temperaturas o processo de cristalização a frio é composto por dois estágios, enquanto que para elevadas temperaturas apenas um estágio foi observado. A constante de velocidade de cristalização K aumentou e o meio tempo de cristalização ($t_{1/2}$) diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização. O expoente de AVRAMI, n , apresentou valores próximos de 2, que corresponde a uma morfologia em forma de disco formada por nucleação heterogênea. A cristalização a frio aumentou a cristalinidade e conseqüentemente alterou as propriedades mecânicas das amostras. A cinética da cristalização não isotérmica do PET foi estudada através da equação de OZAWA e diferentes taxas de aquecimento foram analisadas. A temperatura de cristalização a frio do PET aumentou progressivamente com a velocidade de aquecimento, sugerindo uma redução na velocidade geral de cristalização com o aumento da velocidade do experimento. O expoente de OZAWA m apresentou uma redução com o aumento da temperatura de cristalização, seguindo a mesma tendência da cristalização isotérmica, enquanto que na constante de velocidade K' foi verificada uma redução significativa com o aumento da temperatura, em tendência oposta à observada por condições isotérmicas.

Abstract

Title: Cold crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)

Author: Renate Maria Ramos Wellen

Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Keys words: Poly (ethylene terephthalate), cold crystallization, kinetics.

The exothermic peak that is frequently observed during the heating scan of a differential scanning calorimetry (DSC) experiment of poly (ethylene terephthalate) (PET) is due to a cold crystallization process, originating from the rearrangement of the amorphous regions into a crystalline phase. In this work the isothermal and non-isothermal cold crystallization kinetics of PET was investigated by using DSC, X-ray diffraction and tensile experiments. The isothermal rate of crystallization was determined as a function of temperature and the AVRAMI analysis was conducted, indicating that in low temperatures the cold crystallization process occurs in two regime behavior, while for high temperatures just one stage was observed. The constant of isothermal crystallization rate K increased and the half time of crystallization ($t_{1/2}$) decreased with the increase in the crystallization temperature. AVRAMI exponent n presented values close of 2, and this corresponds to a disc-like morphology formed by heterogeneous nucleation. The cold crystallization increased the crystallinity and therefore the tensile properties of the samples. Non-isothermal cold crystallization kinetics of PET was studied using the OZAWA model by applying different heating rates. The cold crystallization temperature of PET increased progressively with the heating speed, suggesting a reduction in general speed of crystallization with the increase of the scanning rate. OZAWA exponent m showed a reduction with increase of crystallization temperature, following the same tendency of the isothermal crystallization. The constant of speed K' had a significant reduction with the increase of temperature, in opposite trend as observed by isothermal conditions.

Lista de Figuras

FIGURA 1 - Síntese do PET a partir do ácido tereftalático e etileno glicol.....	6
FIGURA 2 - Unidade repetitiva do PET.....	6
FIGURA 3 - Estrutura esferulítica observada por microscópio ótico de luz polarizada [BAER, 1991].....	9
FIGURA 4 - Mecanismo de progressão de um esferulito [BASSET, 1981].....	9
FIGURA 5 - Representação genérica de uma estrutura esferulítica [SILVA, 1991]	12
FIGURA 6 - Desenvolvimento de picos duplos durante o processo de fusão do PET [GROENINCKX et al. 1980].....	19
FIGURA 7 - Energia livre de embrião em função do número de segmentos incorporados [SCHULTZ, 1974].....	24
FIGURA 8 - Modelo de uma superfície de nucleação e crescimento de um cristal de cadeia dobrada [BASSET, 1981].....	28
FIGURA 9 - Curva de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET a 150°C.....	33
FIGURA 10 - Representação esquemática da velocidade de cristalização Global, K, em função da temperatura de cristalização [SILVA, 1991].....	39
FIGURA 11 - Curva típica de DSC mostrando um pico de cristalização a frio (indicado pela seta) do PET [WELLEN et al., 2001].....	41
FIGURA 12 - Dimensões dos corpos de prova de PET submetidos aos ensaios mecânicos.....	51
FIGURA 13 - Curva de DSC característica do poli (tereftalato de etileno) (taxa de aquecimento: 10°C/min).....	53
FIGURA 14 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.....	54
FIGURA 15 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.....	56
FIGURA 16 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.....	56
FIGURA 17 - Efeito da temperatura de cristalização no tempo de cristalização do PET.....	57
FIGURA 18 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	58
FIGURA 19 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	58
FIGURA 20 - Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização do PET.....	59
FIGURA 21 - Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade K do PET.....	60

FIGURA 22 - Endotermas de fusão do PET para o processo de cristalização por aquecimento do PET vítreo.....	62
FIGURA 23 - Efeito das condições de cristalização na temperatura de fusão do PET cristalizado a partir do estado vítreo.....	63
FIGURA 24 - Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio T_m^0 para o PET segundo o método de HOFFMAN e WEEKS (1962).....	64
FIGURA 26 - Curvas de DSC para o processo de cristalização não isotérmico do PET obtidas a diferentes taxas de aquecimento.....	65
FIGURA 27 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de transição vítrea do PET.....	66
FIGURA 28 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de cristalização do PET.....	67
FIGURA 29 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de fusão do PET.....	68
FIGURA 30 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura necessária para 50% de cristalização do material.....	69
FIGURA 31 - Efeito da velocidade de aquecimento no $t_{1/2}$ do PET.....	70
FIGURA 32 - Efeito da velocidade de aquecimento na taxa de cristalização do PET.....	70
FIGURA 33 - Cristalinidade relativa versus temperatura para algumas taxas de aquecimento analisadas (indicado).....	71
FIGURA 34 - Curvas de OZAWA para cristalização não isotérmica do PET obtidas a diferentes taxas de aquecimento.....	73
FIGURA 35 - Difrátogramas de raios-X do PET amorfo e após cristalização a frio.....	75
FIGURA 36 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) no módulo de cristalinidade do PET.....	76
FIGURA 37 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na resistência à tração do PET.....	76
FIGURA 38 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na deformação elástica do PET.....	77
FIGURA 39 - Termogramas de DSC obtidos durante o aquecimento de amostras submetidas previamente a cristalização a frio na temperatura de 80°C por tempos variados.....	78
FIGURA 40 - Efeito do tempo de permanência na prensa (a 80°C) na entalpia de cristalização a frio obtida durante o aquecimento do PET.....	79
FIGURA 41 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na cristalinidade do PET.....	79
FIGURA 42 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.....	94
FIGURA 43 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.....	94
FIGURA 44 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.....	95
FIGURA 45 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.....	95
FIGURA 46 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.....	96

FIGURA 47 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET	96
FIGURA 48 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET	97
FIGURA 49 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET	97
FIGURA 50 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	98
FIGURA 51 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	98
FIGURA 52 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	99
FIGURA 53 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.....	99

Lista de Tabelas

TABELA 1 - Valores do expoente de AVRAMI para vários tipos de nucleação e crescimento.....	34
TABELA 2 - Parâmetros de AVRAMI para o PET. Em curvas que apresentaram 2 estágios, os valores foram determinados para o estágio I	61
TABELA 3 - Parâmetros de OZAWA para o PET obtidos em condições não isotérmicas.....	73

Sumário

Capítulo 1: Considerações iniciais.....	1
1.1. Introdução.....	2
Capítulo 2: Revisão bibliográfica.....	4
2.1. Poli (tereftalato de etileno).....	5
2.2. Estrutura cristalina do PET.....	7
2.3. Comportamento térmico do PET.....	13
2.4. Cristalinidade em polímeros.....	19
2.5. Cinética da transição de fases – nucleação e crescimento esferulítico.....	23
2.5.1. Nucleação primária.....	25
2.5.2. Nucleação secundária.....	27
2.5.3. Teoria da taxa de crescimento.....	29
2.6. Cinética da cristalização isotérmica.....	31
2.7. Cristalização a frio.....	40
2.8. Cinética da cristalização não isotérmica.....	42
Capítulo 3: Parte experimental.....	45
3.1. Materiais.....	46
3.2. Métodos.....	46
3.2.1. Cinética de cristalização a frio.....	46
3.2.1.1. Cristalização isotérmica por aquecimento do polímero vítreo.....	47
3.2.1.2. Análise do comportamento de fusão.....	49
3.2.1.3. Cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo.....	49
3.2.2.1. Análise da estrutura e propriedades mecânicas do PET.....	50

Capítulo 1

Considerações iniciais

1.1. Introdução.....	2
-----------------------------	----------

1.1. Introdução

O poli (tereftalato de etileno) (PET) tem sido amplamente empregado pelos mais diversos segmentos industriais, incluindo filmes, fibras e peças injetadas e sopradas. Este material apresenta muitas propriedades que o habilitam como um dos mais importantes polímeros de engenharia, com destaque para a resistência à tração e ao impacto, rigidez e baixa permeabilidade a gases. O PET pode ser obtido no estado totalmente amorfo ou semicristalino, sendo que, neste último caso, suas propriedades dependem fortemente do grau de cristalinidade obtido.

Quando polímeros cristalizáveis, como o PET no estado amorfo, forem aquecidos em temperaturas superiores a transição vítrea o crescimento cristalino começa quando as moléculas tiverem energia cinética suficiente para iniciar o movimento molecular. Esta temperatura situa-se abaixo de T_m e acima de T_g , e o processo é tanto mais fácil de ocorrer quanto menor for o peso molecular do material. Este fenômeno é chamado de cristalização a frio e é muito utilizado na obtenção de produtos com alta resistência mecânica.

A cristalização a frio pode desenvolver estruturas esferulíticas normais e, como todo processo de cristalização, é acompanhado por uma exotermia podendo ser facilmente visualizada por ensaios de DSC.

As propriedades finais de polímeros semicristalinos como o PET dependem significativamente do tipo e distribuições de cristais assim como do grau de cristalinidade atingido. Logo, um controle racional das propriedades só é possível através da compreensão da cinética de cristalização e, por conseqüência, das características morfológicas do material. É de grande importância o conhecimento da fração de

cristalinidade como do teor e perfeição dos cristais em um polímero semicristalino, já que tanto suas propriedades como aplicações dependem destes parâmetros.

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a cinética de cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) na temperatura que esta cristalização ocorre, analisando o mecanismo de desenvolvimento desse processo como também das variáveis que o influenciam. Este tema adquire suma importância, devido às poucas pesquisas realizadas com o poli (tereftalato de etileno) relacionando a cristalinidade a frio e as propriedades mecânicas.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1.	Poli (tereftalato de etileno).....	5
2.2.	Estrutura cristalina do PET.....	7
2.3.	Comportamento térmico do PET.....	13
2.4.	Cristalinidade em polímeros.....	19
2.5.	Cinética da transição de fases – nucleação e crescimento esferulítico.....	23
2.5.1.	Nucleação primária.....	25
2.5.2.	Nucleação secundária.....	27
2.5.3.	Teoria da taxa de crescimento.....	29
2.6.	Cinética da cristalização isotérmica.....	31
2.7.	Cinética da cristalização não isotérmica.....	40
2.8.	Cristalização a frio.....	42

2.1. Poli (tereftalato de etileno) PET

O poli (tereftalato de etileno) (PET) tem despertado um grande interesse científico nas últimas décadas e um elevado número de pesquisas vem sendo realizado sobre seu comportamento. É um dos termoplásticos de engenharia que possui alta versatilidade, com excelente resistência térmica e química e bom desempenho mecânico, apresentando importância tanto tecnológica quanto comercial. É utilizado na manufatura de fibras sintéticas, filmes fotográficos, embalagens de refrigerantes, fitas de vídeo, filmes para embalagens alimentícias, isolantes elétricos para capacitores, entre outros (BIKIARIS et al., 1998 e TAN et al., 2000). Junto com as poliamidas, o PET domina o mundo das fibras que apresentam alto grau de orientação e resistência excepcional. Devido às suas excelentes características, muita atenção tem sido dada ao seu estudo com o objetivo de melhorar suas aplicações e propriedades durante o processamento (FARROW et al., 1969; GOODMAN et al., 1965; PINGPING et al. 2000).

O PET foi preparado pela primeira vez em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson. É um polímero obtido pela reação de condensação em duas etapas, a partir do ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila e etileno glicol (FIGURA 1). Na primeira etapa (transesterificação) são formados principalmente oligômeros de diglicol éster do ácido tereftálico. A transesterificação é catalisada por íons metálicos como Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , etc. Na segunda etapa ocorre a policondensação por aquecimento em alta temperatura sob vácuo na presença de metais pesados como o trióxido de antimônio. A polimerização ocorre por esterificação e a despolimerização ocorre por hidrólise (SPINACÉ, 2000).

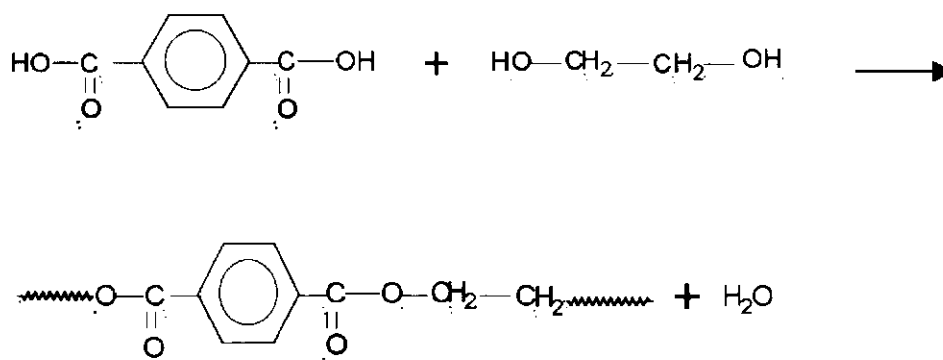


FIGURA 1 - Síntese do PET a partir do ácido tereftálico e etileno glicol.

O PET é poliéster termoplástico, apresentando uma unidade repetitiva composta de grupos de ácido tereftálico (grupo aromático), que formam o segmento rígido, e etileno glicol (grupo alifático) que é a estrutura flexível, como mostra a FIGURA 2.

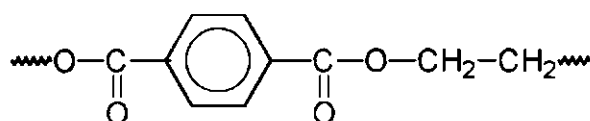


FIGURA 2- Unidade repetitiva do PET.

Estudos sobre o processo de obtenção do PET comercial revelam que, sob determinadas condições reacionais, ocorre a formação indesejada de unidades de dietileno glicol (DEG) na cadeia do polímero, originário da reação de esterificação de grupos carboxilas terminais (TURI et al., 1981). A presença de DEG na cadeia do polímero aumenta a sua flexibilidade, devido a um aumento do conteúdo alifático e à presença de ligações do tipo éter.

O PET comercial normalmente apresenta peso molecular relativamente alto (até 40.000) e um baixo índice de grupo carboxila, o que lhe confere boas propriedades mecânicas e químicas. A estabilidade hidrolítica é raramente atingida devido ao elevado aquecimento durante a preparação do poliéster através do processo de policondensação que

causa uma indesejável reação de degradação com um aumento significativo de grupamentos carboxila no término das cadeias poliméricas. Tanto a policondensação no estado sólido, como a utilização de extensores de cadeia, contornam este problema (BIKIARIS et al., 1996; BIKIARIS et al., 1998).

A estrutura cristalina do PET foi determinada por DAUBERY, BUNN e BROWN (MISRA, 1978). A célula unitária é triclinica e contém uma unidade química repetitiva do polímero, com as dimensões $a = 4,56 \text{ \AA}$; $b = 5,94 \text{ \AA}$; $c = 10,75 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 98,5^\circ$; $\beta = 118^\circ$; $\gamma = 112^\circ$. A dimensão “c” de $10,75 \text{ \AA}$ representa o comprimento do grupo tereftalato de etileno (SILVA, 1991).

O PET apresenta uma importante característica que é sua capacidade de passar ao estado vítreo, pelo resfriamento brusco do polímero no estado fundido, devido à velocidade de cristalização relativamente lenta desse polímero (YEH et al., 1967).

Entre as principais técnicas de cristalização do PET, destaca-se a cristalização térmica, a cristalização induzida por tração e a cristalização induzida por solvente. Neste trabalho apenas a cristalização térmica será estudada, por apresentar um maior interesse tecnológico.

2.2. Estrutura cristalina do PET

A cristalização térmica do PET ocorre quando o polímero no estado amorfo é aquecido até uma temperatura superior à sua transição vítrea (T_g), ou quando em seu estado fundido “melt”, é lentamente resfriado abaixo do seu ponto de fusão (T_m). Durante a cristalização sob a ação da temperatura, cristais fibrilares ou lamelares são desenvolvidos, apresentando tamanhos e arranjos, que dependem das condições de cristalização. Estruturas do tipo feixe podem originar-se, as quais se transformam em esferulitos.

O PET é um polímero semicristalino composto de regiões cristalinas e amorfas. Uma grande variedade de estruturas pode ser desenvolvida através de mudanças nas condições de cristalização. O tamanho e forma dos cristalitos, fração volumétrica, orientação, e perfeição podem ser variados através do controle do processo de cristalização (TAN et al., 2000). A formação de esferulitos no PET foi observada por vários autores (REINSCH et al., 1996; TAN et al., 2000). O desenvolvimento dessas estruturas são

facilmente observadas com o microscópio ótico com luz polarizada, exibindo um padrão característico com áreas birrefringentes circulares, como a Cruz de Malta, como mostrado na FIGURA 3.

Esferulitos são formações cristalinas típicas obtidas sob condições reais de processamento em praticamente todas as classes de polímeros cristalizáveis, apresentando orientação cristalográfica preferencial e textura coordenada (harmonizada). A grande importância prática dos esferulitos é que suas características, como tamanho e textura afetam fortemente as propriedades mecânicas dos polímeros (BAER et al., 1991; BILLMEYER, 1984).

A morfologia esferulítica específica obtida durante a cristalização do polímero depende dos componentes presentes, do método de fabricação utilizado na preparação das amostras, da temperatura e da história térmica (WOODWARD, 1995).

GROENINCKX et al. (1980), analisaram a variação de estruturas morfológicas no PET em função da temperatura de cristalização. Em baixas temperaturas de cristalização T_c (100 – 150°C) foi observado a formação de lamelas altamente ramificadas com pequenas dimensões laterais. A 200°C formam-se estruturas lamelares ramificadas, mas com o desenvolvimento de um feixe de lamelas com orientação radial. Em altas T_c (215 – 245°C) estruturas típicas lamelares foram observadas.

O mecanismo preciso de como ocorre a formação dos esferulitos no PET vai depender primeiramente de como ocorreu a sua nucleação. Uma progressão típica de seu desenvolvimento está demonstrado na FIGURA 4, começando com uma fibra, evoluindo para um embrião na forma de feixe e em seguida atingindo a forma esférica. Porém, isto só é obtido em condições termoestáticas, até ocorrer a colisão entre esferulitos vizinhos, quando então eles tornam-se poliédricos (BASSET, 1981; ELIAS, 1977; MORGAN, 1961; TAGER, 1978).

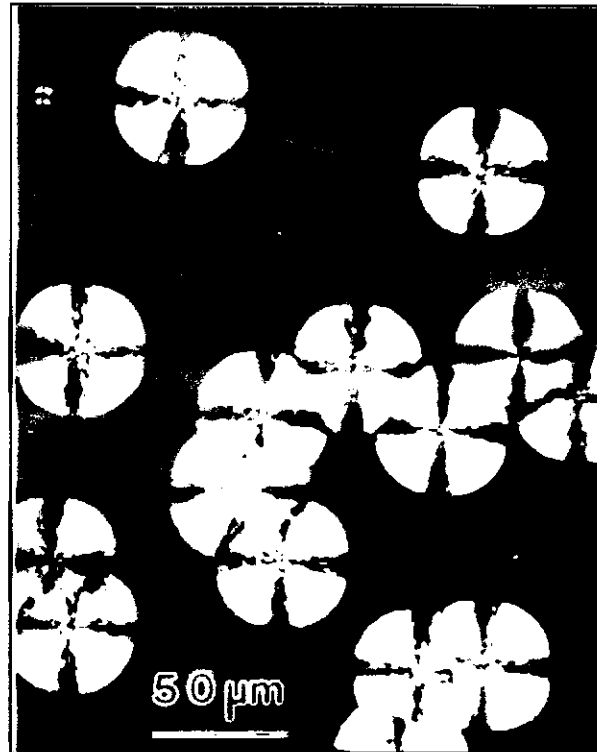


FIGURA 3 - Estrutura esferulítica observada por microscópio ótico de luz polarizada.

FONTE - BAER, 1991. p.43.

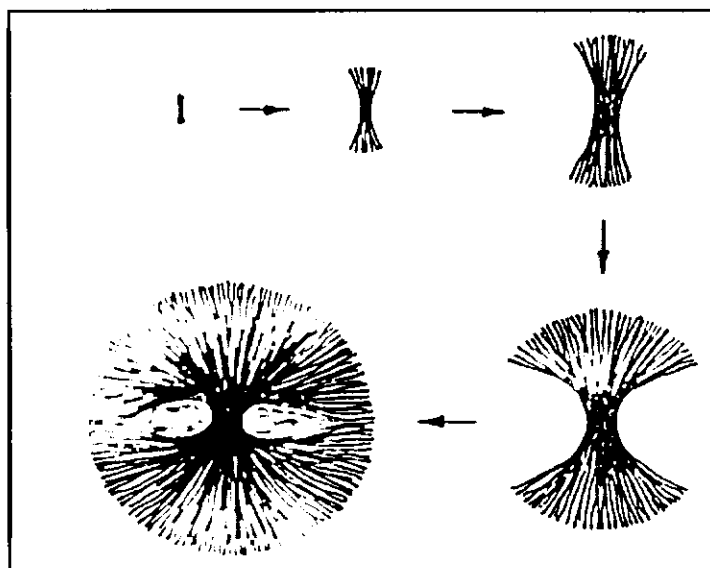


FIGURA 4 - Mecanismo de progressão de um esferulito.

FONTE - BASSET, 1981. p.19.

A formação da estrutura esferulítica ocorre através de 3 estágios:

- ❖ **Nucleação:** a nucleação designa um processo pelo qual, uma nova fase é iniciada dentro de uma preexistente. Os núcleos, como unidades estruturais da nova fase podem já estar presentes no início da transformação, atuando como centro de crescimento no instante zero. Este processo é denominado de nucleação instantânea ou nucleação heterogênea e está ligado à presença de heterogeneidades “porosas” que asseguram a estabilidade térmica dos embriões cristalinos adsorvidos nas suas reentrâncias. Estes embriões persistem em equilíbrio a temperaturas acima do ponto de fusão do sistema. Os embriões podem surgir esporadicamente no seio da fase amorfa, nesse caso, a sua formação pode estar relacionada com a presença de heterogeneidades com afinidade pela fase cristalina que, reduzindo a energia interfacial, induzem a nucleação. Esta situação pode ser designada nucleação pseudo-homogênea. Uma forma mais rara de nucleação, designada por nucleação homogênea, ocorre quando os núcleos cristalinos se formam por agregação espontânea de cadeias do polímero, como resultado de flutuações térmicas (HOFFMAN et al., 1961).
- ❖ **Crescimento ou cristalização primária:** a fase de cristalização primária é caracterizada por um acréscimo das dimensões do núcleo em cada direção, por unidade de tempo. O crescimento é retardado à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas e finalmente cessa quando toda a massa disponível está transformada (fim da cristalização primária) (BIKIARIS et al., 1998).
- ❖ **Cristalização secundária:** a fase de cristalização secundária ocorre no final da cristalização pela colisão entre os esferulitos nos últimos estágios do crescimento cristalino ou por posterior perfeição ou reorganização de macromoléculas nas regiões intra e inter-esferulíticas (BIKIARIS et al., 1998).

Todos os estudos mostram que a taxa de crescimento dos esferulitos, ou seja, a velocidade de avanço radial é linear com o tempo a uma dada temperatura, exceto quando ocorre colisão entre os esferulitos, ou quando a viscosidade do “melt” é deliberadamente reduzida (BAER et al., 1991). A forma característica é consequência do crescimento sendo diminuído pelo aumento da viscosidade a baixas temperaturas e pela

diminuição de forças termodinâmicas (superesfriamento) quando se aproxima do ponto de fusão.

Quando a nucleação é lenta e o crescimento rápido, o resultado é uma pequena quantidade de esferulitos com grande tamanho, enquanto que uma rápida nucleação irá conduzir a profusão de esferulitos que terão crescimento limitado. Quando possível, o controle no tamanho dos esferulitos é conseguido variando-se a taxa de nucleação. Isto é possível porque, em polímeros, quase sempre a nucleação ocorre de forma heterogênea, ou seja, é iniciada através de partículas não-poliméricas, que atuam como núcleos de cristalização.

Os domínios esferulíticos dependem da competição entre as taxas de nucleação primária e crescimento radial e estão usualmente na faixa entre 5 – 100 μm , tornando-se menores a baixas temperaturas de cristalização. Através de análises no microscópio óptico é possível observar a textura dos esferulitos (ver FIGURA 3) a qual é fortemente dependente da temperatura de cristalização, aparecendo grosseira quando é formada a altas temperaturas, mas bem fina quando é formada a baixas temperaturas. Um comportamento similar numa dada temperatura de cristalização é também observado quando o peso molecular do polímero é variado (BAER et al., 1991).

Uma explicação para o mecanismo de crescimento esferulítico que é também observado sob determinadas condições para materiais de baixo peso molecular, foi sugerida por KEITH e PADDEN (1964). Eles consideraram que moléculas com vários graus de cristalizabilidade, tais como ramificações, finais de cadeia, material atático e unidades de comonômero constituem zonas rejeitadas pelo cristal em crescimento, originando a fase amorfa interlamelar.

Estudos de microscopia eletrônica evidenciam que esferulitos apresentam uma estrutura lamelar para quase todos os polímeros. A expansão da cristalização ocorre pelo crescimento individual das lamelas. O crescimento pode ser originado através de deslocamentos helicoidais nos núcleos ou por crescimento em espiral originados em cristais defeituosos fora dos esferulitos. Quando dois esferulitos encontram-se durante a cristalização, as lamelas de ambos estendem-se até a camada (limite) de material não cristalizado disponível. Isto resulta em uma camada comum, a qual mantém o material unido. Evidências que estruturas lamelares persistem em todo o corpo dos esferulitos e que as lamelas são elementos estruturais básicos da maioria dos sólidos poliméricos, são

fornecidas por exames das superfícies de fratura através do microscópio eletrônico (BILLMEYER, 1984).

As lamelas poliméricas podem apresentar uma geometria altamente regular, assemelhando-se a cristais únicos. As geometrias observadas dependem do retículo cristalino, da forma de cristalização e de fatores cinéticos (WOODWARD, 1995).

A análise experimental da cristalização térmica de filmes amorfos de PET através da técnica de espalhamento de luz em baixo ângulo realizada por MISRA (1978) mostrou que a nucleação se inicia, seguida pelo desenvolvimento de estruturas tipo bastão, que se transformam em estruturas tipo feixe-de-trigo e, finalmente, em esferulitos. Os esferulitos de estrutura lamelar podem ser considerados como um arranjo mais ou menos ordenado de cristalitos embebidos em uma matriz amorfa (COLLIER et al., 1966; YEH et al., 1967). Os cristalitos representam regiões altamente ordenadas de cadeias paralelas, na sua maioria dobradas para frente e para trás (VAN ANTWERPEN, 1971) como indicado na FIGURA 5. Nota-se que o esferulito é composto de camadas sobrepostas de lamelas, em planos paralelos à direção radial. As cadeias moleculares no interior de cada lamela estão situadas de forma quase perpendicular ao plano da lamela. Uma característica morfológica básica de polímeros cristalinos é a ocorrência de cadeias dobradas (GEIL, 1963). Os esferulitos do PET são formados do mesmo modo que em outros sistemas poliméricos, que reconhecidamente desenvolvem lamelas com cadeias dobradas (KELLER, 1955; KELLER et al., 1955).

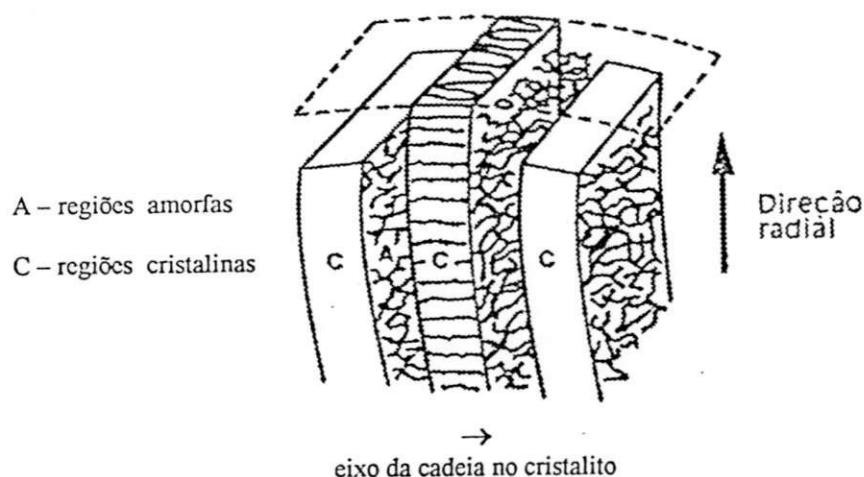


FIGURA 5 - Representação genérica de uma estrutura esferulítica
FONTE - SILVA, 1991. p. 9.

A teoria de dobras de cadeia em cristais poliméricos e, em particular, a regularidade com que se mantém o período de dobra tem sido explicada basicamente por duas teorias: uma teoria termodinâmica desenvolvida por PETERLIN, FISHER e REINHOLD (1962) e uma teoria cinética sugerida por PRICE (1960) e posteriormente desenvolvida por HOFFMAN e LAURITZEN (1961).

As estruturas cristalinas de materiais poliméricos apresentam alguns defeitos, cujo conhecimento é de grande importância, já que estão relacionados com as propriedades exibidas por estes materiais, entre os quais podemos citar:

- ❖ Defeitos pontuais, como vazios e átomos intersticiais;
- ❖ Finais de cadeias, pois diferem quimicamente do resto da cadeia;
- ❖ Deslocamentos helicoidais e deslocamentos nos lados;
- ❖ Defeitos relacionados com a desordem das cadeias, incluindo dobras e mudanças de alinhamento.

O somatório de todos esses defeitos produz regiões amorfas localizadas e deformação ou distorção das camadas, contribuindo com alargamento dos picos de difração de raios-X (BILLMEYER, 1984).

2.3. Comportamento térmico do PET

Na ordem crescente de temperatura são observadas geralmente para o PET a transição vítrea (T_g), a cristalização a frio (T_c) e a fusão (T_m). Ensaios de ressonância magnética nuclear (NMR) indicaram que a transição vítrea envolve o movimento tanto do resíduo de etileno glicol como das ligações p-fenileno que existem nas regiões amorfas. Na T_g , a mobilidade aumenta drasticamente e propriedades características como viscosidade, coeficiente de expansão e calor específico, sofrem descontinuidades suaves (CHOY et al., 1978; FAKIROV et al., 1977; MILLER, 1967; RICHARDSON et al., 1977).

Muitos fatores afetam a medida de T_g , gerando uma incerteza com relação aos seus valores. Para o PET a literatura registra temperaturas na faixa entre 51 e 127°C.

Razão entre os valores para T_g e T_m próxima a $2/3$ é normalmente encontrada para polímeros semicristalinos como é o caso do PET (CHAO et al., 1975; SKOFGUND et al., 1996).

A questão básica observada por BAYER (1975), é que a fase amorfa de polímeros semicristalinos, em que ocorre a T_g não é uniforme. Estruturas cristalinas subdividem a fase amorfa em regiões que diferem em comprimento e/ou volume local, bem como restrição física. Como consequência, mais de uma T_g pode ser observada, ou é observada uma temperatura média, dependendo da morfologia presente e da precisão do instrumento utilizado.

Durante o aquecimento do PET amorfo, segmentos de cadeias pertencentes à regiões amorfas cristalizam a uma temperatura acima de T_g , mas muito abaixo de T_m . A temperatura de cristalização reflete variações na velocidade de cristalização e, de forma análoga à T_g , apresenta influência acentuada da taxa de resfriamento/aquecimento durante uma varredura calorimétrica (McLEAN, 1974).

A cristalização é uma transição de fase, de um estado amorfo com ordem a curtas distâncias para a formação de uma nova fase ordenada. A fusão, ao contrário, é a transição do estado sólido ordenado para o estado líquido, desordenado. Assim como a fusão, a cristalização é uma transição de fase de primeira ordem, ou seja, é acompanhada por uma mudança brusca de energia interna e volume específico. Na maioria dos materiais essas duas temperaturas são iguais em número, mas nos polímeros a temperatura de cristalização é menor do que a de fusão. Enquanto a fusão é uma transição de fase endotérmica (necessita de energia para ocorrer), a cristalização é exotérmica (libera energia, pois o estado cristalino possui menos energia do que o amorfo, isto é, é mais estável) (RABELLO, 1989).

Uma importante característica da fusão de polímeros é a ausência de uma temperatura de transição bem definida, como ocorre em substâncias de baixo peso molecular.

Nos polímeros a faixa de fusão (diferença entre as temperaturas de início e fim de fusão) é geralmente muito larga, podendo chegar até a 100°C em alguns casos. A justificativa para este comportamento de fusão ocorrendo em uma faixa de temperatura é que em um material polimérico existe uma ampla faixa de pesos moleculares, diferentes tamanhos dos cristais e diferentes graus de perfeição. Assim, cristais pequenos e mais

defeituosos fundem em temperaturas inferiores aos cristais maiores e mais perfeitos. As justificativas são as seguintes:

- ❖ Cristais defeituosos requerem menos energia para fundir, pois os defeitos atuam como redutores de empacotamento, reduzindo as forças intermoleculares;
- ❖ Cristais pequenos tem alta energia superficial em virtude da maior área específica, necessitando, portanto, menos energia por volume para fundir.

Apesar dos polímeros apresentarem uma faixa de temperatura de fusão, geralmente toma-se T_m como a temperatura que corresponde à altura máxima (máxima energia liberada) do pico do termograma de DSC (ou ATD).

Em cristais lamelares como os do PET a temperatura de fusão cristalina relaciona-se com a espessura dos cristais (L) pela Equação 1:

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{L\Delta H_{\mu}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde: σ_e é a energia livre superficial;

ΔH_{μ} é o calor de fusão por unidade de volume dos cristais;

T_m° é a temperatura de fusão de equilíbrio;

L é a espessura do cristal lamelar.

Desta forma, se observa que quanto maior for a espessura lamelar, maior será sua temperatura de fusão, pois cristais grandes têm baixa energia livre superficial. A temperatura de fusão de equilíbrio T_m° representa a temperatura onde desaparecem os últimos traços de cristalinidade. Outra definição seria a temperatura de fusão de cristais de tamanho infinito. A temperatura de fusão de equilíbrio independe do peso molecular do polímero. Uma relação empírica encontrada para sua determinação é dada pela Equação 2 (TAGER, 1978):

$$T_m = \frac{1}{2}(T_m^{\circ} + T_c) \quad \text{Equação 2}$$

Entre os fatores que afetam a T_m pode-se citar:

- ❖ Morfologia;
- ❖ Densidade de energia coesiva;
- ❖ Flexibilidade da cadeia polimérica;
- ❖ Peso molecular;
- ❖ Copolimerização;
- ❖ Presença de plastificantes, diluentes ou nucleantes.

A presença de ramificações, que diminuem o empacotamento molecular gerando desordens, diminuem a temperatura de fusão (RABELLO, 1989).

Como já mencionado, polímeros semicristalinos como o PET fundem sob uma faixa de temperatura dependente, entre outras coisas, da distribuição de tamanho e perfeição das estruturas cristalinas. Assim, defeitos associados à presença de componentes de baixo peso molecular, grupos terminais e unidades de comonômeros introduzidas aleatoriamente na cadeia geram uma certa desordem na fase cristalina, de modo que o ponto de fusão observado (T_m) para um dado cristal é subsequentemente menor do que o ponto de fusão de equilíbrio (T_m°). A determinação da temperatura de fusão termodinâmica é de extrema importância, sobretudo se deduções mecanísticas são inferidas de estudos da cinética de cristalização (KIM et al., 1968). Esse parâmetro pode ser obtido utilizando o ponto de fusão de oligômeros, com base em conceitos de mecânica estatística aplicada a polímeros (FLORY, 1949), ou através de relações desenvolvidas a partir da teoria cinética de cristalização. A teoria cinética prediz uma relação linear entre o ponto de fusão observado experimentalmente e a espessura da camada lamelar do polímero cristalizado isotermicamente, assim como entre o ponto de fusão observado e a respectiva temperatura de cristalização (HOFFMAN et al., 1962). A temperatura de fusão de equilíbrio é obtida por extrapolação das condições de equilíbrio, respectivamente espessura infinita e T_m igual à T_c .

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é uma importante propriedade, de interesse tanto para o processamento quanto para as aplicações. É esta temperatura que deve ser ultrapassada durante o processamento de um material termoplástico. Ela também representa o limite das propriedades no estado sólido.

A temperatura de cristalização (T_c) também é de grande importância para o processamento, já que ela define a solidificação de um polímero quando cristalizando, e conseqüentemente, a temperatura na qual o polímero deve ser resfriado, para a solidificação (BIRLEY et al., 1991).

A dependência da temperatura de fusão T_m na temperatura de cristalização isotérmica T_c tem sido geralmente atribuída a mudanças na espessura dos cristalitos com o grau de superesfriamento. Ao lado do tamanho dos cristalitos, outros fatores como estruturas em dobras e imperfeições de cristalitos podem ser considerados para a mudança de T_m com T_c (GROENINCKX et al. 1980; MOLINUEVO et al., 1998; TAN et al., 2000).

A correlação entre as transições térmicas do PET e o conteúdo de DEG incorporado na cadeia tem sido relatada por alguns pesquisadores, tendo sido observado um decréscimo linear da T_g , T_c e T_m com o aumento da concentração de DEG. No entanto, o efeito do DEG na velocidade de cristalização é controverso e dois pontos de vista diferentes interpretam esse efeito. WUNDERLICH (1976) considera que a presença de DEG na cadeia do PET diminui a energia de ativação do processo de cristalização, devido à maior mobilidade das cadeias e, em conseqüência, aumenta a velocidade de cristalização. Outros autores (TURI et al., 1981; YU et al., 1986) acreditam que a incorporação de DEG aumenta a irregularidade da cadeia, provocando uma diminuição na velocidade de cristalização. O efeito da incorporação de DEG na cadeia do PET sobre as propriedades térmicas parece ser uma manifestação de dois aspectos:

- ❖ Aumento da flexibilidade da cadeia do PET, como conseqüência de maior conteúdo alifático, ou devido à presença de ligações éter;
- ❖ Modificação no comportamento face à cristalização, surgindo de irregularidades estruturais devido ao caráter de comonômero do DEG.

O PET cristalizado sob condições isotérmicas freqüentemente apresenta duplas endotermas de fusão dependendo da temperatura de cristalização e da taxa de aquecimento do calorímetro, como pode ser observado na FIGURA 6. A primeira endoterma corresponde ao material cristalino formado na temperatura de cristalização T_c , a segunda endoterma de fusão origina da fusão de uma fração de material originalmente cristalino reorganizado durante a varredura no DSC. Esse duplo comportamento de fusão do PET também tem sido atribuído por diferentes autores à fusão parcial de cristalitos

formados na T_c , seguidos por uma rápida recristalização durante a varredura (GROENINCKX et al., 1980).

Em baixas taxas de aquecimento estruturas cristalinas originais podem se reorganizar, aumentando sua estabilidade e como consequência fundem em temperaturas superiores (endoterma II). A área da endoterma II aumenta com a diminuição da taxa de aquecimento durante a varredura, enquanto que a área da endoterma I diminui, a área total permanece aproximadamente constante durante estas transformações. A endoterma de fusão em baixas temperaturas (I) corresponde à fusão de cristalitos formados durante a cristalização a frio. A reorganização envolve, dependendo da taxa de aquecimento, apenas perfeição cristalina e/ou aumento na espessura do cristal. No primeiro caso, que geralmente ocorre a baixas taxas de aquecimento da amostra, a reorganização é limitada por transições no estado sólido nas regiões de contorno. No segundo caso, o rápido aquecimento da amostra, a transformação implica na fusão de alguns cristalitos originais com subsequente nucleação a altas temperaturas, aumento do cristal, e perfeição cristalina. Quando apenas uma das endotermas é observada, a I ou a II, ambos os casos podem ocorrer deliberadamente variando a taxa de aquecimento do calorímetro. É evidente que a observação apenas da endoterma II implica na completa transformação da estrutura obtida a uma dada temperatura de cristalização T_c (GROENINCKX et al., 1980; MOLINUEVO et al., 1998; TAN et al., 2000).

O aparecimento de picos duplos na região de cristalização a frio em amostras de PET tratadas em baixas temperaturas (95 – 105°C), próximas da temperatura de transição vítrea, revela a co-existência de dois tipos de regiões amorfas: região predominantemente amorfa interlamelar apresentando alguma ordem, e uma região completamente amorfa entre os esferulitos. Esta fase interlamelar é composta de dobras de cadeias, grupos terminais e material de baixo peso molecular rejeitados durante a cristalização. A cristalização dessa região amorfa interlamelar é supostamente mais fácil do que a região amorfa intraesferulítica. A posição, altura e forma desses picos são influenciadas por sua história térmica (temperatura e tempo de cristalização). Amostras tratadas a baixas temperaturas (alto grau de superesfriamento) resultam em maior profusão de região interlamelar amorfa, enquanto que amostras tratadas a altas temperaturas (baixo grau de superesfriamento) permanece mais região amorfa intraesferulítica. Estas diferenças são consequências da dependência da temperatura na nucleação e difusão de cadeias. Em baixas temperaturas (próximo à temperatura de transição vítrea), a nucleação é

provavelmente alta, enquanto que a difusão é difícil. Por outro lado, em altas temperaturas (próximo à temperatura de fusão) a difusão de cadeias ocorre com mais facilidade e a densidade de nucleação diminui provavelmente devido à baixa nucleação (PINGPING et al., 1997; PINGPING et al., 1999).

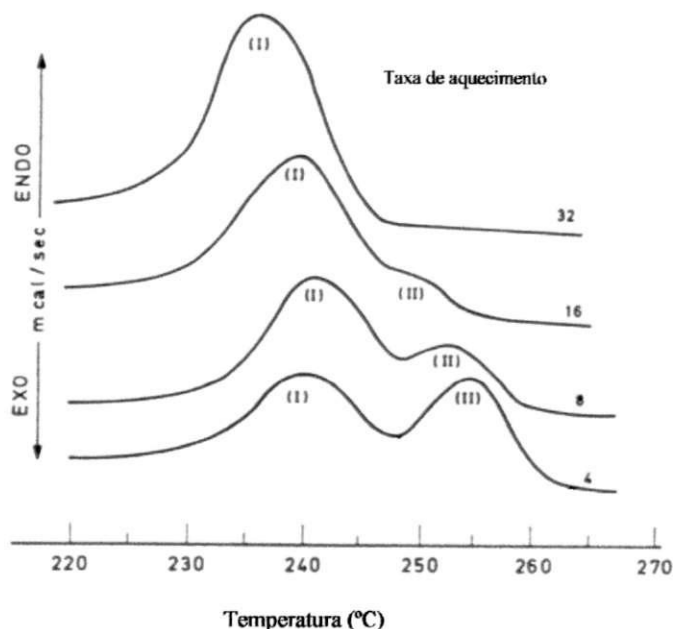


FIGURA 6 - Desenvolvimento de picos duplos durante o processo de fusão do PET.

FONTE - GROENINCKX et al. 1980. p. 1321.

2.4. Cristalinidade em polímeros

O termo “grau de cristalinidade” ou simplesmente “cristalinidade” é usado como uma medida quantitativa do grau de ordem de um polímero. Varia de 0 para os polímeros amorfos, até cerca de 95% para os cristalinos.

O grau de cristalinidade de um polímero como o PET é uma importante característica, já que determina um grande número de propriedades as quais são de grande importância em diversas aplicações. Uma variedade de métodos foram desenvolvidos para que fosse possível sua determinação. Métodos físicos, como difração de raios-X, medidas de densidade, espectroscopia na região de infravermelho e análise térmica, têm sido bastante utilizados. Entretanto, cada um desses métodos indica a cristalinidade através de aspectos diferentes da estrutura lamelar, podendo em alguns casos, conduzir a valores não concordantes. Todos os métodos utilizam suposições simplificadoras, geralmente com relação ao grau com que defeitos e regiões desordenadas em um material paracristalino são levados em conta na determinação da fração amorfa (BIRLEY et al., 1991).

A técnica mais fundamental é a difração de raios-X, onde o grau de cristalinidade X_c do polímero pode ser determinado pela Equação 3:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: I_c e I_a são as intensidades das difrações cristalinas e amorfas, respectivamente.

Como a densidade de um polímero cristalino é usualmente maior do que a de um material amorfo, a densidade de uma amostra está diretamente relacionada com o seu grau de cristalinidade. Enquanto que a densidade de um polímero cristalino pode ser calculado a partir de uma célula unitária, a densidade da fase amorfa geralmente pode apenas ser estimada, e considerações posteriores feitas das fases cristalinas e amorfas não interferem uma na outra. A cristalinidade pode ser medida pela Equação 4 (BIRLEY et al., 1991; GROENINCKX et al., 1980; LIM et al., 1999):

$$X_c = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: ρ é a densidade do material ensaiado, ρ_c e ρ_a são as densidades desse mesmo material 100% cristalino e totalmente amorfo, respectivamente. Para o PET os seguintes valores foram obtidos $\rho_c = 1,455 \text{ g/cm}^3$ a 25°C e $\rho_a = 1,335 \text{ g/cm}^3$ a 25°C (GROENINCKX et al., 1980).

Para o PET foi encontrada uma correlação razoável entre as cristalinidades medidas pelos métodos de difração de raios-X e de densidade (JOHNSON, 1959).

O grau de cristalinidade também pode ser calculado por espectroscopia de infravermelho. No espectro de absorção na região de infravermelho do PET, as principais informações sobre a estrutura da macromolécula são provenientes de bandas relacionadas com as rotações do oxigênio em torno da ligação carbono-carbono. A ligação resultante da incorporação do etileno glicol pode existir nas duas formas conformacionais, *trans* e *gauche*. O isômero *trans* ocorre tanto nas regiões cristalinas como amorfas, enquanto que o isômero *gauche* ocorre apenas nas amorfas. O método de espectroscopia na região de infravermelho desenvolvido por MILLER e WILLIS (1956) considera que apenas a intensidade das bandas *gauche* representa o teor de regiões amorfas e que variações na intensidade dessas são decorrentes da presença de cristalinidade (SILVA, 1991).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que pode ser utilizada para determinação da cristalinidade. A entalpia de fusão é medida através do cálculo da área do pico de fusão obtido durante o aquecimento. O método depende do conhecimento do calor de fusão do polímero cristalino puro, o que requer a calibração com uma amostra de material de cristalinidade conhecida (BIRLEY et al., 1991; SILVA, 1991). O grau de cristalinidade pode ser medido pela Equação 5 com base nas variações do calor de fusão:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\mu} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da amostra;

ΔH_μ é o calor de fusão do mesmo material totalmente cristalino.

A variação de entalpia, ΔH_{μ} , durante a fusão de um cristal ideal de PET não é conhecida com exatidão e os valores na literatura se situam na faixa entre 11,5 e 32,5 cal/g. Além disso, quando o PET é submetido à análise térmica, variações no arranjo cristalino durante a varredura acarretam em aumento da cristalinidade global (BIRLEY et al., 1991; SILVA, 1991).

O grau de cristalinidade do PET medido através do calor de fusão durante a varredura no DSC mostrou não depender significativamente da temperatura de cristalização (REINSCH et al., 1996; REINSCH et al., 1996).

Geralmente é observada uma diminuição em ΔH_{cc} (calor de cristalização sob contínuos resfriamentos) com o aumento do peso molecular devido à diminuição na mobilidade de moléculas com alto peso molecular, contribuindo com a diminuição no grau de cristalinidade e conseqüentemente diminuindo a liberação de calor de cristalização (SKOGLUND et al., 1996).

Como já mencionado, o grau de cristalinidade dos polímeros é de grande importância, pois tanto suas propriedades como processamento são estreitamente dependentes desse fator, ele é influenciado pelo processamento, especialmente pela história térmica. Entre os efeitos da cristalinidade no processamento pode-se citar:

- ❖ O ponto de fusão deve ser alcançado antes da conformação;
- ❖ No resfriamento para estabilizar a forma, a temperatura de cristalização deve ser dezenas de graus Celsius abaixo da temperatura de fusão, fenômeno chamado de superesfriamento;
- ❖ Energia térmica adicional é necessária para fusão dos cristalitos, o calor latente de fusão;
- ❖ Como geralmente a densidade das regiões cristalinas é maior do que a das regiões amorfas, ocorre adicional encolhimento durante o processo de resfriamento.

Algumas das propriedades afetadas pelo aumento da cristalinidade estão relacionadas abaixo:

- ❖ Aumento da rigidez e da resistência tênsil, com possível aumento da fragilidade;
- ❖ Diminuição da solubilidade e baixa permeabilidade;

- ❖ Aumento da densidade;
- ❖ Pode ocorrer perda de transparência.

Entre os principais fatores que afetam a cristalinidade pode-se destacar:

- ❖ Temperatura de processamento;
- ❖ Temperatura do molde e taxa de resfriamento;
- ❖ Alinhamento molecular induzido durante o processamento;
- ❖ A presença de aditivos nucleantes;
- ❖ Comprimento da cadeia; polímeros de alto peso molecular (M_w) apresentam maior dificuldade para cristalizar do que aqueles com baixo peso molecular.

A cristalinidade também afeta: dureza, condutividade térmica, expansão térmica, comportamento dielétrico e propriedades óticas (BIRLEY et al., 1991).

2.5. Cinética da transição de fases – nucleação e crescimento esferulítico

O processo de cristalização em polímeros é uma transição de fases onde cadeias poliméricas movem-se na direção de baixa configuração de energia, com troca de calor entre o meio ambiente e a amostra (CAÑADAS et al., 2000). Este processo pode ser descrito baseado na teoria clássica de transição de fases, desenvolvida para substâncias de baixo peso molecular e envolve basicamente duas etapas:

- ❖ Nucleação;
- ❖ Crescimento.

A teoria cinética molecular desenvolvida por HOFFMAN e LAURITZEN promove o cálculo da taxa com a qual embriões cilíndricos de um tamanho crítico estável são formados pela agregação de segmentos poliméricos cujo comprimento l é igual à altura do embrião ao qual eles se unem (SCHULTZ, 1974).

Através de flutuações térmicas em sistemas fora do estado de equilíbrio (solução abaixo da temperatura de cristalização ou estado fundido superesfriado) ocorre a formação e desaparecimento de embriões. Um embrião consiste de um arranjo paralelo de cadeias e é caracterizado por uma altura l , um número de cadeias v , e uma energia superficial das faces paralela e perpendicular à cadeia molecular, σ e σ_e respectivamente. O embrião cresce ou desaparece pela aceitação ou repulsão dos segmentos de comprimento l . A relação entre a energia livre de um embrião e o número de segmentos está esquematizada na FIGURA 7, se o embrião apresentar um tamanho inferior à v^* , a incorporação de novos segmentos causa um aumento da energia livre, se o tamanho for superior a v^* , a incorporação de novos segmentos é acompanhada por uma diminuição da energia livre. Assim, uma vez ser atingido o tamanho v^* , o embrião passa a ser denominado de núcleo de tamanho crítico, e cresce espontaneamente (SCHULTZ 1974).

No processo de nucleação, o núcleo de tamanho crítico é constituído pela adição sucessiva de um certo número de segmentos de polímero. Segundo HOFFMAN (1961), um núcleo típico mínimo envolve 5 a 7 segmentos.

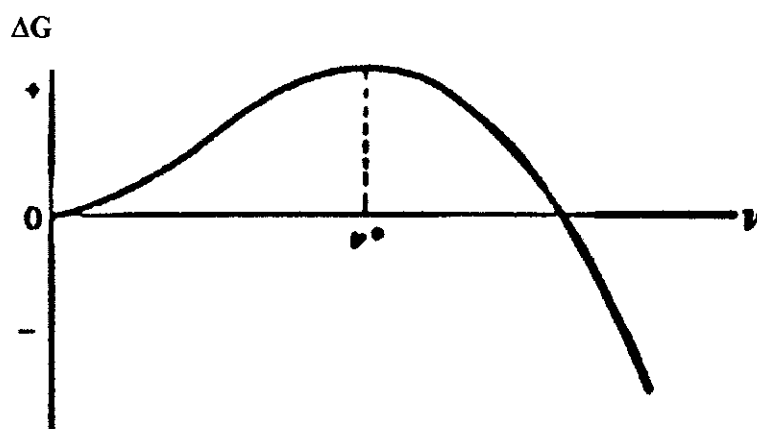


FIGURA 7 - Energia livre de embrião em função do número de segmentos incorporados.

FONTE - SCHULTZ, 1974. p. 395.

2.5.1. Nucleação primária

A teoria de nucleação primária considera que se um núcleo de comprimento l contendo v cadeias poliméricas cada uma a uma distância a em uma ordem quadrada, o volume do núcleo é va^2l , a área da superfície lateral é $4la\sqrt{v}$, e a área da superfície dobrada $2va^2$. A variação de energia livre de Gibbs para a formação de um núcleo é dada pela Equação 6:

$$\Delta\phi = 4la\sqrt{v}\sigma + 2va^2\sigma_e - va^2l\Delta f \quad \text{Equação 6}$$

Onde: σ é a energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular, por unidade de área (superfície lateral);

σ_e é a energia livre superficial da face perpendicular à cadeia molecular, por unidade de área (superfície conectada à dobra da cadeia);

$\Delta f \equiv \frac{\Delta h\Delta T}{T_m^\circ}$ é a variação de energia livre entre a fase cristalina e a fase amorfa, por unidade de volume; Δh é o calor de fusão por unidade de

volume na temperatura de fusão de equilíbrio T_m° e ΔT o superesfriamento.

A energia livre de Gibbs apresenta um máximo devido aos dois primeiros termos da Equação 6 serem sempre positivos e apenas quando v , l e Δf forem suficientemente grandes para que estes sejam ultrapassados pelo terceiro termo (BASSET, 1981).

A barreira de energia, $\Delta\phi^*$, que deve ser superada para a formação de um núcleo de dimensões críticas pode ser calculada de acordo com a teoria clássica, maximizando a expressão da variação de energia livre com respeito à geometria do núcleo pela Equação 7:

$$\frac{\partial\Delta\phi}{\partial v} = \frac{\partial\Delta\phi}{\partial l} = 0 \quad \text{Equação 7}$$

$$\text{Conduzindo a } l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta f} \quad \text{Equação 8}$$

A energia livre de formação de um núcleo com as dimensões da Equação 8 conduz à expressão abaixo (BASSET, 1981):

$$\Delta\phi^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{(\Delta f)^2} \quad \text{Equação 9}$$

No processo de nucleação heterogênea, o arranjo de cadeias é análogo ao já desenvolvido para nucleação homogênea. A energia livre de formação de um núcleo heterogêneo de dimensões críticas é obtida por analogia com a dedução anterior, conduzindo a:

$$\Delta\phi^* = \frac{32(\Delta\sigma)\sigma\sigma_e}{(\Delta f)^2} \quad \text{Equação 10}$$

Onde: $\Delta\sigma = \frac{\sigma + \sigma' - \sigma_s}{2}$

σ' é a energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular, em contato com o substrato, por unidade de área;

σ_s é a energia livre superficial do substrato;

Δf , σ e σ_e apresentam o significado já descrito.

Relacionando a Equação 9 e a Equação 10 observa-se que o substrato promove nucleação apenas quando $\Delta\sigma < \sigma$.

De acordo com a teoria clássica da nucleação a taxa de formação de um núcleo primário é dada pela Equação 11:

$$N \cong \frac{n k T_c}{h} \exp - \frac{\Delta F}{k T_c} \exp - \frac{\Delta \phi^*}{k T_c}$$

Equação 11

$$\cong \frac{n k T_c}{h} \exp - \frac{\Delta F}{k T_c} \exp - \frac{32 \sigma^2 \sigma_e}{(\Delta f)^2 k T_c}$$

Onde: n é o número de moléculas (número de Avogrado);

$\frac{k T_c}{h}$ é a freqüência de vibrações termicamente ativas;

k é a constante de Boltzmann;

h é a constante de Planck;

ΔF é a energia livre de ativação para o processo de transporte através da interface líquido superesfriado – cristal.

Na Equação 11 o primeiro fator exponencial, o termo transporte, $\frac{\Delta F}{k T_c}$, representa a probabilidade de um segmento de cadeia atingir a superfície do cristal; o termo nucleação, $\frac{\Delta \phi^*}{k T_c}$ representa a probabilidade de um núcleo atingir dimensões críticas (SILVA, 1991).

A taxa de nucleação de um polímero semicristalino depende parcialmente da viscosidade do “melt” na temperatura de cristalização e principalmente da barreira de energia $\Delta \phi^*$ para formar um núcleo estável para posterior crescimento do cristal. A presença de uma segunda fase imiscível com o polímero pode reduzir a barreira de energia devido a uma contribuição positiva da energia superficial que facilita a formação do núcleo (HAGE et al., 1999).

2.5.2. Nucleação secundária

Na teoria de nucleação, é descrita a formação de um cristalito, mas durante o processo de crescimento é necessário considerar agregados de cristalitos. Estudos

quantitativos em vários polímeros demonstram que o raio do esferulito aumenta linearmente com o tempo, sob condições isotérmicas. Foi verificada uma forte dependência da taxa de crescimento com a temperatura, semelhante ao processo de nucleação. Esta dependência com a temperatura, juntamente com a dependência linear em função do tempo, sugere que o crescimento esferulítico é controlado pela nucleação. FLORY e McINTYRE (1955) postularam que o crescimento esferulítico em polímeros é efetuado pela deposição de sucessivas camadas monomoleculares, de segmentos de polímero na superfície de um cristal primário estável. Este processo é denominado de nucleação secundária. No processo de crescimento supõe-se que as condições críticas podem ser atingidas quando um único segmento atinge a superfície da lamela (HOFFMAN et al., 1961). De forma análoga à nucleação primária, é proposto um modelo envolvendo cadeias moleculares dobradas (HOFFMAN et al., 1962).

A nucleação secundária é mais relevante do que a primária para o crescimento lamelar. Considerando o núcleo como uma placa retangular, assumindo que a espessura do substrato não é menor do que a do núcleo e que o núcleo está em contato com o substrato de acordo com a FIGURA 8, a expressão para o aumento de energia livre de formação é:

$$\Delta\phi = 2va^2\sigma_e + 2al\sigma - va^2l\Delta f \quad \text{Equação 12}$$

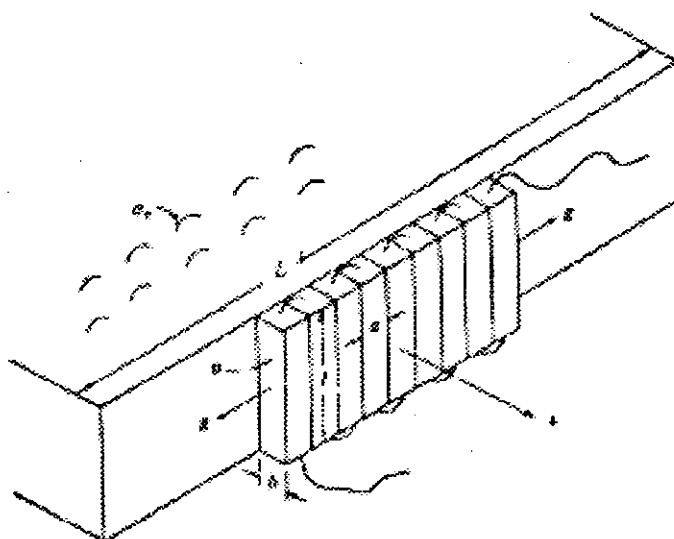


FIGURA 8 - Modelo de uma superfície de nucleação e crescimento de um cristal de cadeia dobrada.

FONTE - BASSET, 1981. p.149.

O procedimento utilizado anteriormente para obtenção do núcleo crítico, através da relação: $\frac{\partial \Delta\phi}{\partial v} = \frac{\partial \Delta\phi}{\partial l} = 0$ não pode nesta situação ser empregada. Isto é inválido porque implicitamente ela considera que v é um número largo e pode ser tratado como uma variável contínua. Porém, este procedimento conduz à:

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} \quad \text{Equação 13}$$

apenas a metade do tamanho do núcleo primário, e

$$\Delta\phi^* = \frac{4a\sigma\sigma_e}{\Delta f} \quad \text{Equação 14}$$

As leis de velocidade que surgem nos vários modelos podem ser identificadas por uma dependência em $(\Delta T)^{-1}$ para a nucleação secundária, a qual prediz que a etapa que determina a velocidade envolve um núcleo com uma dimensão fixa e duas variáveis, sendo conhecida como tendo um caráter bidimensional, enquanto que na nucleação primária é observada uma dependência $(\Delta T)^{-2}$ que está associada a um núcleo com as três dimensões, apresentando assim um caráter tridimensional (BASSET, 1981).

2.5.3. Teoria da taxa de crescimento

A teoria da cinética de cristalização foi desenvolvida considerando a dependência da temperatura na taxa de crescimento de um cristal. Há duas maneiras de crescimento cristalino denominados de Regimes I e II. O Regime I é encontrado em baixos graus de superesfriamento (altas temperaturas de cristalização) onde a nucleação é baixa e o crescimento cristalino é o processo dominante. O Regime II é observado em baixas temperaturas de cristalização, onde a nucleação ocorre com uma frequência maior do que o crescimento cristalino e é o processo dominante (BASSET, 1981).

✓ **Regime de crescimento I**

A taxa de crescimento do Regime I é descrita pela Equação 15:

$$G = G_{oI} \exp - \left(\frac{U^*}{R(T - T_{\infty})} \right) \exp - \left(\frac{4b\sigma\sigma_e}{\Delta f k T} \right) \quad \text{Equação 15}$$

$$\text{com } G_{oI} = b \left(\frac{kT}{h} \right) n_s J_1 \exp \left(\frac{2ab\sigma_e \Psi}{kT} \right)$$

Onde: U^* é uma energia apresentando um valor próximo a 6 KJ mole⁻¹;

J_1 tem a forma $\exp - (\Delta F^*/RT)$.

✓ **Regime de crescimento II**

A taxa de crescimento do Regime II é descrita pela Equação 16:

$$G = G_{oII} \exp - \left\{ \frac{U^*}{R(T - T_{\infty})} \right\} \exp - \left(\frac{2b\sigma b_e}{\Delta f k T} \right) \quad \text{Equação 16}$$

$$\text{com } G_{oII} = b \frac{kT}{h} J_1 \exp \left\{ (2\psi - 1) \frac{ab\sigma_e}{kT} \right\}$$

O crescimento cristalino sob Regime I promoverá superfícies mais lisas, do que aquelas sob Regime II, onde ocorre o desenvolvimento de superfícies rugosas devido à múltipla nucleação, gerando assim diferenças morfológicas (BASSET, 1981).

A equação geral para o crescimento esferulítico apresenta a forma descrita abaixo:

$$G = G_o \exp - \frac{U^*}{R(T - T_{\infty})} \exp - \frac{K_g}{T\Delta T} \quad \text{Equação 17}$$

$$\text{com } K_{gI} = 4b\sigma\sigma_e \frac{T_m^\circ}{\Delta h_\rho k}$$

$$\text{e } K_{gII} = 2b\sigma\sigma_e \frac{T_m^\circ}{\Delta h_\rho k}$$

Quando a taxa de nucleação primária e a taxa de crescimento primária em polímeros são determinadas separadamente, ambas propriedades aumentam com a redução da temperatura em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Este comportamento para nucleação é devido à diminuição do superesfriamento, reduzindo a energia necessária para a nucleação primária. A nucleação limita a taxa de cristalização em baixo superesfriamento, enquanto a mobilidade molecular torna-se predominante a alto superesfriamento (SKOGLUND et al., 1996).

A formulação de uma expressão, que descreva a dependência da velocidade de cristalização global com a temperatura envolve a dependência dos processos de nucleação primária e secundária (envolvida no crescimento esferulítico) com a temperatura através da relação deduzida por AVRAMI (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941).

2.6. Cinética da cristalização isotérmica

O desenvolvimento de uma fase cristalina no interior do material fundido a uma temperatura constante é chamado “cristalização isotérmica”.

O estudo da cinética de cristalização tem uma considerável importância prática, pois as propriedades finais dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade. Os tratamentos da cinética de cristalização podem ser usados para elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos.

A cinética de cristalização de materiais poliméricos sob condições isotérmicas para várias formas de nucleação e crescimento pode ser analisada por várias teorias. Neste trabalho será utilizada a teoria desenvolvida por AVRAMI (AVRAMI, 1939, AVRAMI, 1940, AVRAMI, 1941), que considera nucleação ao acaso, taxa de crescimento

constante e taxa de nucleação constante (ou densidade de nucleação constante). A variação da cristalinidade com o tempo dada por AVRAMI apresenta a forma descrita na Equação 18:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad \text{Equação 18}$$

Onde: $X(t)$ é a fração de material cristalizado no tempo t ;
 K é constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento;
 n é o expoente de AVRAMI e descreve o mecanismo de cristalização, fornecendo informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento.

A fração cristalina é definida como função do tempo de cristalização de acordo com a Equação 19:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c / dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c / dt) dt} \quad \text{Equação 19}$$

Onde: dH_c/dt é a taxa de evolução de calor;
 t_0 e t_∞ representam o tempo inicial e final da cristalização, respectivamente.

Considerando que as integrais representam áreas, a Equação 19 pode ser transformada em:

$$X(t) = \frac{A_t}{A_\infty} \quad \text{Equação 20}$$

TABELA 1 - Valores do expoente de AVRAMI para vários tipos de nucleação e crescimento.

Geometria de crescimento	Nucleação instantânea	Nucleação homogênea	Nucleação heterogênea
Esferulito	3	4	$4 > n > 3$
Disco	2	3	$3 > n > 2$
Bastão	1	2	$2 > n > 1$

FONTE: SILVA, 1991. p. 43.

Para a cristalização esferulítica valores de n entre 3 e 4 são os mais comuns. Nestes casos, a constante de velocidade K , que depende das taxas de nucleação e de crescimento, pode ser determinada por (RABELLO, 1989):

$$\left\{ \begin{array}{ll} K = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\rho_c}{\rho_a} \cdot \frac{G^3 \cdot N^0}{X_{\infty}} & \text{para } n = 3 \text{ (heterogênea)} \\ K = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{\rho_{cr}}{\rho_a} \cdot \frac{G^3 \cdot N'(\tau)}{X_{\infty}} & \text{para } n = 4 \text{ (homogênea)} \end{array} \right. \quad \text{Equação 22}$$

Onde: ρ_c e ρ_a são as densidades das fases cristalina e amorfa, respectivamente;
 G é a velocidade de crescimento esferulítico;
 N^0 é o número de núcleos heterogêneos por unidade de volume;
 X_{∞} é o grau de cristalinidade final (em tempos longos);
 $N'(\tau)$ é a velocidade de nucleação homogênea.

A adaptação das isotermas de cristalização, à equação de AVRAMI, tem resultado freqüentemente em valores fracionários do expoente n , que podem ser considerados desvios ao previsto pela teoria, e que são geralmente atribuídos a processos de cristalização em que ocorre (BANKS et al., 1963; INOUE, 1961; TURSKA et al., 1971):

Onde: A_t é a área sob a curva de cristalização do instante zero ao instante t ;
 A_∞ é a área total sob a curva de cristalização.

A grandeza $X(t)$ relaciona o grau de cristalinidade desenvolvido em cada instante, com a cristalinidade total associada em determinadas condições experimentais; portanto, o valor normalizado $X(t)$ varia de zero a um.

Os parâmetros de AVRAMI (n e K) podem ser estimados através da inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\log[-\ln(1 - X(t))]$ em função do $\log t$, onde os valores dos expoentes n e K correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da representação gráfica. Um gráfico típico está mostrado na FIGURA 9.

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log K + n \log t \quad \text{Equação 21}$$

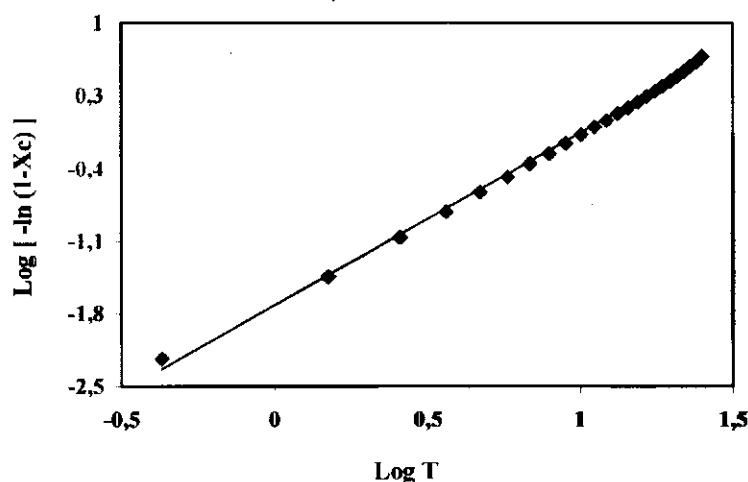


FIGURA 9 - Curva de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET a 150°C.

Os valores do expoente n obtidos através da Equação 21 normalmente apresentam os valores contidos na TABELA 1.

- ❖ Crescimento simultâneo ou consecutivo de dois tipos diferentes de estruturas cristalinas;
- ❖ Formação simultânea de unidades com crescimento similar, a partir de núcleos homogêneos ou heterogêneos;
- ❖ Sobreposição dos efeitos de cristalização primária e secundária.

Para muitos polímeros, a cristalização primária, analisada através da equação de AVRAMI, é seguida por uma cristalização secundária lenta (HOFFMAN et al., 1962; SHARPLES, 1966), que envolve um aumento contínuo da cristalinidade com o tempo. A distinção entre esses dois processos pode ser difícil, sobretudo se o processo secundário for rápido e pronunciado (MORGAN, 1961; SHARPLES, 1966). Para o PET, tem sido relatada uma cristalização secundária lenta, sendo considerada desprezível por alguns autores (HARTLEY et al., 1954) enquanto outros (ALFONSO et al., 1979; TAKAI et al., 1972) pensam tratar-se de um processo pronunciado e importante, que acarreta na dificuldade na análise do mecanismo de cristalização.

Existem basicamente duas hipóteses para a ocorrência de cristalização secundária (HOFFMAN et al., 1962):

- ❖ Cristalização de componentes intraesferulíticos de cristalizabilidade difícil;
- ❖ Aumento na perfeição de cristalitos já existentes.

A constante de velocidade **K** é muito sensível à temperatura de cristalização, quanto menor for esta maior a constante de velocidade. Uma relação empírica entre **K** e **n** é dada pela Equação 23 (LIU et al., 1998; SKOGLUND et al., 1996):

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^{\frac{n}{n-1}}} \quad \text{Equação 23}$$

Onde: $t_{1/2}$ é o tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado.

O tempo requerido para que ocorra a cristalização total em determinadas temperaturas (cristalização isotérmica) pode ser muito longo, logo é comum se definir a

taxa de cristalização em uma dada temperatura como o inverso do tempo necessário para se atingir a metade da mudança total de volume do material conseguida em tempos muito longos. Esse tempo, definido como $t_{1/2}$, é determinado a partir de parâmetros cinéticos e pode ser calculado através da Equação 24 (LIU et al., 1998; SKOGLUND et al., 1996):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n} \quad \text{Equação 24}$$

A taxa de cristalização C será então,

$$C = (t_{1/2})^{-1} \quad \text{Equação 25}$$

O tempo para que se complete a metade do processo de cristalização ($t_{1/2}$) é função da competição entre dois processos, nucleação e mobilidade molecular. Em altas temperaturas (baixos superesfriamentos), a taxa de nucleação é o processo determinante enquanto, que em baixas temperaturas, a mobilidade molecular torna-se dominante. O valor de $t_{1/2}$ aumenta com a temperatura, para o intervalo de temperatura em que a cristalização é controlada pela nucleação (SKOGLUND et al., 1996).

SKOGLUND et al. (1996), observaram que $t_{1/2}$ geralmente aumenta com a mobilidade molecular, e baixos valores foram interpretados como resultados de heterogeneidades.

Para processos de cristalização por resfriamento do polímero fundido o $t_{1/2}$ geralmente aumenta com o aumento da temperatura de cristalização, ou seja, a taxa de cristalização diminui com o aumento da temperatura de cristalização.

A teoria de AVRAMI foi inicialmente desenvolvida para pequenas moléculas, mas, polímeros cristalizam segundo um mecanismo análogo ao de substâncias de baixo peso molecular: formação de núcleos cristalinos no seio da fase amorfa e seu subsequente desenvolvimento. Estes dois aspectos são descritos, respectivamente, pela taxa de nucleação N (número de núcleos formados, por unidade de tempo e de volume de material não transformado) e pela taxa de crescimento G (acrécimo das dimensões do núcleo em cada direção, por unidade de tempo). Algumas considerações devem ser feitas para aplicações em macromoléculas (SKOGLUND et al., 1996):

A equação de AVRAMI é baseada em um modelo de dois estados onde as densidades das regiões cristalinas e líquidas são aproximadamente constantes no tempo. Posteriormente, as taxas de crescimento radial esferulítico foram assumidos serem constantes e um único modo de nucleação, com o procedimento da cristalização os cristalitos vizinhos começam a colidir, então a cristalização irá desviar da expressão de AVRAMI e ocorre uma diminuição na taxa de crescimento. Porém, para cristalização abaixo deste limite, dados experimentais mostram um comportamento linear de acordo com a Equação 23. HAY e PRZEKOP (SKOGLUND et al., 1996) calcularam os efeitos nos parâmetros de AVRAMI n e K para algumas das limitações da teoria de AVRAMI quando aplicada a polímeros, e concluíram que a equação de AVRAMI é uma aproximação razoável para a maioria dos sistemas, exceto quando ocorre uma mudança na densidade radial. GRENIER e PRUD'HOMME (SKOGLUND et al., 1996) apontaram para importância da atenção na determinação dos parâmetros experimentais, $X(t)$ e t , para evitar erros nos parâmetros de AVRAMI.

O modelo de AVRAMI sugere a possibilidade de superposição dos resultados obtidos em diferentes temperaturas de cristalização, ou seja, se um sistema cristaliza com um dado crescimento morfológico e com um dado mecanismo de nucleação, as curvas da fração de material cristalino em função do tempo a diferentes temperaturas podem ser superimpostas uma na outra usando um fator de deslocamento envolvendo o meio tempo de cristalização $t_{1/2}$. Assim a diferença na cristalização em várias temperaturas é marcada por diferenças nas taxas de nucleação e crescimento e não por variação no mecanismo de cristalização. Em estudos sobre o comportamento do PET durante o processo de cristalização observa-se que nos estágios finais a cristalinidade não se desenvolve tão rapidamente como predito pelo modelo de AVRAMI. Esta diminuição pode refletir uma depreciação na taxa de crescimento linear dos esferulitos nos últimos estágios de crescimento, ou talvez o crescimento se torne mais limitado estericamente. Ambas possibilidades são consistentes com a cristalização secundária seguindo o crescimento primário cristalino (REINSCH et al., 1996).

Aumento no coeficiente de AVRAMI com a temperatura é normalmente atribuído a uma mudança de nucleação atérmica para nucleação térmica, para o mesmo crescimento morfológico, esse aumento pode também refletir uma transição para um

crescimento menos constrangido, como uma transição de crescimento bidimensional para tridimensional (REINSCH et al., 1996).

REINSCH et al. (1996), estudaram a cristalização a partir do “melt” do PET puro e do PET modificado com aditivos. Em ambos os sistemas a taxa de cristalização diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização. A taxa de cristalização isotérmica do PET aumentou significativamente com a adição de inibidores de transesterificação e antioxidantes. Em todas as temperaturas de cristalização estudadas, este aumento pode ser resultado de nucleação heterogênea gerado por um ou ambos aditivos. A cristalização neste regime é esperada ser controlada pela nucleação. É possível também que um ou ambos aditivos possam reagir quimicamente com o PET, e que o mecanismo de nucleação envolva estes produtos da reação. A adição de inibidores de transesterificação e antioxidantes pode afetar a taxa de crescimento linear dos esferulitos através de um aumento na mobilidade molecular.

Estudos de PET misturado com copoliésteres do tipo co [poli (butileno tereftalato-poxibenzoato)], mostrou que estes copoliésteres aceleram a taxa de cristalização do PET de uma maneira similar a um agente nucleante (OU et al., 2000).

A forte dependência da velocidade de cristalização com a temperatura pode ser observada na FIGURA 10. No intervalo em que ocorre cristalização, uma variedade de polímeros apresenta comportamento similar: em temperaturas na vizinhança do ponto de fusão a velocidade de cristalização é muito lenta; sinais de cristalinidade podem não ser detectados durante um certo intervalo de tempo. Quando a temperatura decresce, a velocidade aumenta progressivamente, passa através de um máximo e em temperaturas afastadas do máximo a velocidade global torna-se novamente pequena, quando a mobilidade das cadeias é muito pequena, e a cristalização passa a ser controlada pela difusão. Em temperaturas que a taxa é muito baixa, o polímero pode ser superesfriado e mantido no estado amorfo. Para muitos polímeros, em temperaturas abaixo da T_m , a velocidade é tão elevada que é extremamente difícil detectar a temperatura à qual ela atinge o máximo (BILMEYER, 1984).

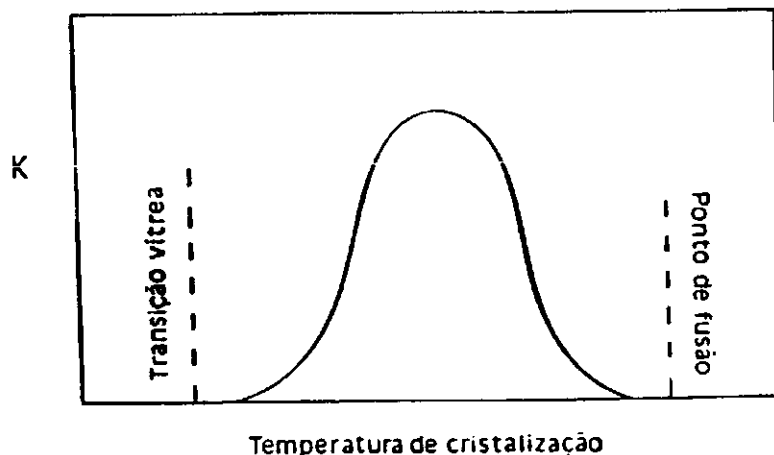


FIGURA 10 - Representação esquemática da velocidade de cristalização Global, K, em função da temperatura de cristalização.

FONTE - SILVA, 1991. p. 26.

A dependência da taxa de cristalização com a temperatura é determinada por dois fatores opostos:

- ❖ Nucleação;
- ❖ Destruição dos núcleos pelo movimento térmico.

Desta maneira, o grau de superesfriamento ΔT ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$) é muito importante na cinética de cristalização isotérmica. Há uma temperatura ótima de cristalização acima da qual a cristalização é limitada pela baixa nucleação e abaixo dela pela alta viscosidade do polímero fundido, que dificulta o movimento molecular. A taxa de nucleação máxima ocorre mais próximo de T_g , enquanto a taxa de crescimento máximo próximo de T_m . A taxa de cristalização máxima ocorre em uma temperatura entre as duas máximas anteriores (BILLMEYER, 1984; RABELLO, 1989).

A dependência da taxa de nucleação com o tempo também apresenta grande importância, pois os núcleos podem surgir instantaneamente no início da cristalização e o seu número permanecer constante em seguida (nucleação instantânea), ou então se formarem progressivamente no decorrer do processo (nucleação esporádica). No último caso supõe-se que a taxa de nucleação é constante, isto é, independente do tempo e da

quantidade de material transformado. Isto significa que o número de núcleos formados durante um pequeno intervalo de tempo é proporcional à duração desse intervalo e ao volume da fase amorfa nesse instante. Esta aproximação deixa de ser realista à medida que a transformação avança e ocorre interação entre os núcleos de crescimento (SILVA, 1991).

Com o processo de crescimento considerações análogas podem ser realizadas. O desenvolvimento do núcleo pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões originando geometrias do tipo bastão, disco ou esfera, respectivamente. Processos combinados de formação de estruturas fibrilares num arranjo em feixe podem também ocorrer, nomeadamente no desenvolvimento de um esferulito (SHARPLES, 1966). A observação experimental suporta a hipótese de um taxa de crescimento G constante. Isto significa que a dimensão linear r do núcleo (raio no caso de núcleo esférico) é proporcional ao tempo t decorrido desde a sua formação. Tal como foi observado antes para a nucleação, esta hipótese de uniformidade pressupõe que não há contato entre os núcleos em crescimento. Na prática, o crescimento é retardado à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas e finalmente cessa quando toda a massa disponível está transformada (cristalização primária) (SCHULTZ, 1974).

2.7. Cristalização a frio

Quando um polímero cristalizável, como o PET, no estado sólido amorfo for aquecido em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea o crescimento cristalino começa quando as moléculas tiverem energia cinética suficiente para dar início ao movimento molecular. Esta temperatura situa-se abaixo de T_m e acima de T_g , e o processo é tanto mais fácil de ocorrer quanto menor for o peso molecular do material. Esse fenômeno é chamado Cristalização a Frio e pode desenvolver estruturas esferulíticas normais, típico de polímeros como PET, PPS ou PEEK. O fenômeno surge da fraca mobilidade de núcleos planares benzênicos (hibridação sp^2 do carbono) e podem ser facilmente explicados: cadeias estando congeladas, o aquecimento envolve mobilidade crítica conduzindo a reorganização da estrutura (TORRES et al., 2000).

A cristalização a frio pode ser facilmente observada por DSC, como um pico exotérmico entre T_g e T_m , exemplificado na FIGURA 11.

A cristalização a frio como ocorre em um estado de mobilidade relativamente baixa, resulta em uma estrutura relativamente imperfeita, que pode ser alterada quando o material é submetido a uma temperatura maior do que a de cristalização, mas antes da fusão propriamente dita.

Quando um material é bruscamente resfriado e posteriormente cristalizado a frio, seu grau de cristalinidade pode ser bastante elevado, situando-se relativamente próximo da amostra resfriada lentamente, mas com lamelas bem mais finas. A cristalização a frio é altamente recomendada quando se requer um material com maior resistência mecânica (BAIJAL, 1982).

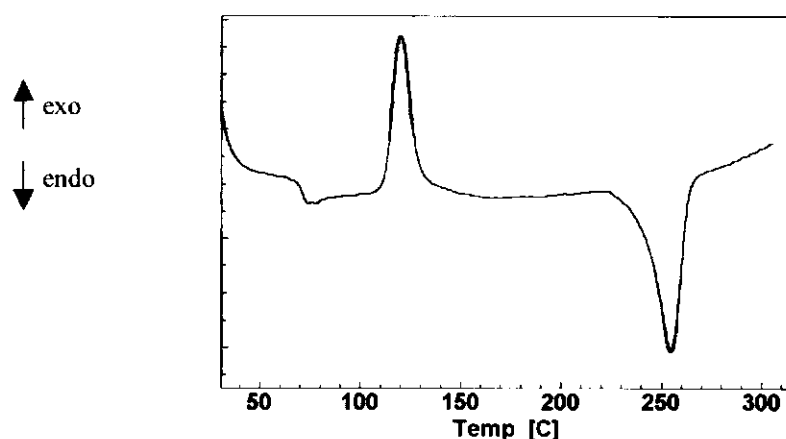


FIGURA 11 - Curva típica de DSC mostrando um pico de cristalização a frio (indicado pela seta) do PET.

FONTE - WELLEN et al., 2001. p.2.

Em estudos com filamentos de PET estirados em altas velocidades, observou-se um deslocamento do pico de cristalização a frio para baixas temperaturas (próximo à temperatura de transição vítrea). Essa é uma característica de filamentos de PET com altos pesos moleculares estirados em altas velocidades, gerando alta orientação, e como resultado, ela aumenta a habilidade de início da cristalização termicamente ativa para temperaturas inferiores do que no caso de PET de baixo peso molecular (LIM et al., 1999).

2.8. Cristalização não isotérmica

O estudo da cinética de cristalização não isotérmica em polímeros é realizado utilizando uma extensão da equação de AVRAMI (1941), proposta por OZAWA (1971). Uma vantagem desse método é a possibilidade de comparar os resultados dos contínuos resfriamentos/aquecimentos com os resultados isotérmicos extraídos da equação de AVRAMI. O modelo requer que a cristalização ocorra a uma taxa constante de variação da temperatura com o tempo e que os núcleos cresçam como esferulitos.

Na equação de OZAWA nem a cristalização secundária nem o comprimento de dobra das cadeias poliméricas foram considerados. Porém, como reportado por OZAWA e LOPEZ e WILKES, a cristalização secundária será pequena devido ao contínuo diminuição/aumento da temperatura. Um ajuste linear de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\ln|(dT/dt)^{-1}|$ fornece o expoente de OZAWA e a função de resfriamento/aquecimento da cristalização (SKOGLUND et al., 1996).

A taxa de cristalização não-isotérmica depende da taxa de resfriamento/aquecimento, conseqüentemente, a constante da taxa de cristalização, K , pode ser correlacionada adequadamente. Assumindo uma taxa de resfriamento/aquecimento constante, é possível obter a constante de velocidade de cristalização final corrigida, K' , de acordo com a Equação 26 (SPINACÉ, 2000):

$$\log K' = \frac{\log K}{|dT/dt|} \quad \text{Equação 26}$$

O meio tempo de cristalização, $t_{1/2}$, que é definido como o tempo necessário para que ocorra 50% da cristalização, pode ser determinado a partir de K' :

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K'} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 27}$$

No processo de cristalização não isotérmico ocorre uma variação da temperatura com o tempo, a equação de OZAWA (1971) para uma taxa constante de variação da temperatura $(dT/dt) = \text{constante}$, apresenta a forma descrita abaixo:

$$1 - X(t) = \exp\left(\frac{-K'(t)}{|dT/dt|^m}\right) \quad \text{Equação 28}$$

Onde: $X(t)$ é a cristalinidade relativa;
 $K'(t)$ é a função do resfriamento/aquecimento da cristalização não isotérmica;
 m é o expoente de OZAWA.

O expoente de OZAWA é similar ao de AVRAMI, o qual depende do mecanismo de nucleação e crescimento.

Aplicando-se duas vezes o logaritmo na Equação 28 tem-se:

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = \ln\left[K'(t) + m \ln\left(\frac{1}{|dT/dt|}\right)\right] \quad \text{Equação 29}$$

O modelo de OZAWA é válido quando o gráfico de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\ln|(dT/dt)^{-1}|$ em temperaturas constantes for uma reta, com m sendo a inclinação e $K'(t)$ a intersecção. Este modelo tem sido empregado com grande êxito no estudo da cristalização não isotérmica do PET (SAJKIEWICZ et al., 2001).

É importante ressaltar que o modelo de OZAWA apresenta limitações as quais estão relacionadas à determinação da morfologia. Como este modelo se baseia em medidas feitas em diferentes taxas de resfriamento/aquecimento é difícil determinar a morfologia, pois esta varia em função deste parâmetro.

Estudos sobre a cristalização não isotérmica do PET a partir do “melt” mostrou que a cristalização é facilitada pela presença de PPS solidificado em blendas PET/PPS, mostrado por um aumento na temperatura inicial de cristalização entre 6 – 10°C e estreitamento na largura do pico exotérmico de cristalização (OU et al., 2000).

Capítulo 3

Parte experimental

3.1. Materiais.....	46
3.2. Métodos.....	46
3.2.1. Cinética de cristalização a frio.....	46
3.2.1.1. Cristalização isotérmica por aquecimento	
do polímero vítreo.....	47
3.2.1.2. Análise do comportamento de fusão.....	49
3.2.1.3. Cristalização não isotérmica por aquecimento	
do polímero vítreo.....	49
3.2.2.1. Análise da estrutura e propriedades	
mecânicas do PET.....	50
3.2.2.2. Difração de Raios-X.....	51

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O poli (tereftalato de etileno) (PET) foi estudado na forma de chapas amorfas cedidas pela Terphane Ltda. Estas chapas possuem espessura de 0,5mm e são produzidas por extrusão na linha industrial da Terphane. O PET analisado apresenta uma viscosidade intrínseca de 0,7dL/g. O solvente utilizado na obtenção da viscosidade intrínseca foi orto-cloro-fenol (OCP).

3.2. Métodos

3.2.1. Cinética de cristalização a frio

O estudo da cinética de cristalização a frio foi realizado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se um equipamento Shimadzu DSC-50.

A calorimetria exploratória diferencial é um método dinâmico bastante utilizado na detecção de transições térmicas que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento de materiais. O emprego desta técnica nesta pesquisa foi realizado com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos do processo de cristalização do PET.

3.2.1.1. Cristalização isotérmica por aquecimento do polímero vítreo

No estudo cinético sob condições isotérmicas, as amostras do PET foram pesadas apresentando valores na faixa entre 7 e 10 mg. Em seguida foram aquecidas rapidamente ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente até a temperatura de cristalização isotérmica. A exoterma de cristalização foi registrada em função do tempo, até que nenhuma variação com respeito à linha base fosse observada. As temperaturas de cristalização variaram entre 100 e 150°C , com intervalos de $2,5^\circ\text{C}$, ou seja, 100; 102,5; 105; 107,5 até 150°C . Para cada T_c analisada foi realizado um ensaio diferente.

Com os dados obtidos das exotermas de cristalização, foi analisada a variação da cristalinidade com o tempo segundo equação de AVRAMI:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad \text{Equação 18}$$

Onde: $X(t)$ é a fração de material cristalizado no tempo t ;
 K é constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento;
 n é o expoente de AVRAMI e descreve o mecanismo de cristalização, fornecendo informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento.

A fração de material cristalizado foi obtida por integração da área sob o pico exotérmico em intervalos de tempo pré-determinados, de acordo com a Equação 19:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c / dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c / dt) dt} \quad \text{Equação 19}$$

Determinando: $t = 0$ como o instante em que se atinge o equilíbrio térmico;

$t = \infty$ como o final do processo de cristalização;

$\frac{dH_c}{dt}$ é a taxa de fluxo de calor.

Como as integrais representam áreas, a Equação 19 pode ser transformada na Equação 20, apresentando a forma descrita abaixo:

$$X(t) = \frac{A_t}{A_\infty} \quad \text{Equação 20}$$

Onde: A_t é a área sob a curva de cristalização desde o instante zero até o instante t ;

A_∞ é a área total sob a curva de cristalização.

A grandeza $X(t)$ relaciona o grau de cristalinidade desenvolvido em cada instante, com a cristalinidade total associada em determinadas condições experimentais; assim, o valor normalizado $X(t)$ varia de zero a um.

Como o tempo requerido para que ocorra a cristalização total em determinadas temperaturas (cristalização isotérmica) pode ser muito longo, a taxa de cristalização foi definida como o inverso do tempo necessário para que fosse atingido 50% da cristalinidade máxima numa dada temperatura. Esse tempo, definido como $t_{1/2}$, foi determinado a partir de parâmetros cinéticos, através da Equação 24:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n} \quad \text{Equação 24}$$

A taxa de cristalização C foi então determinada como mostrado na Equação 25:

$$C = (t_{1/2})^{-1} \quad \text{Equação 25}$$

As curvas de AVRAMI foram obtidas através do gráfico de $\log[-\ln(1 - X(t))]$ em função de $\log t$, onde os valores dos expoentes n e K correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da representação gráfica.

3.2.1.2. Análise do comportamento de fusão

A influência da temperatura de cristalização no comportamento de fusão foi examinada. As amostras apresentando massa entre 7 e 10mg foram aquecidas ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente até a temperatura de cristalização isotérmica permanecendo nesta até que nenhuma variação com respeito à linha base fosse observada. Em seguida, foram aquecidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura de cristalização até a fusão completa da amostra. As temperaturas de cristalização variaram entre 100 e 150°C , com intervalos de 10°C , ou seja, 100; 110; 120 até 150°C . Para cada T_c foi realizado um ensaio diferente.

A temperatura de fusão de equilíbrio foi determinada segundo método proposto por HOFFMAN e WEEKS (1962), por extrapolação da condição $T_m = T_c$. O valor de T_m foi tomado como a temperatura correspondente à altura máxima do pico do termograma de DSC.

3.2.1.3. Cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo

A cinética de cristalização sob condições não isotérmicas foi realizada com filmes isotrópicos amorfos de PET. As amostras apresentaram valores na faixa entre 7 e 10 mg. O aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até a fusão completa da

amostra em estudo. As taxas de aquecimento apresentaram valores entre 1 e 30°C/min. A cinética de cristalização a frio sob condições não isotérmicas foi analisada através da equação de OZAWA, descrita abaixo:

$$1 - X(t) = \exp \left(\frac{-K'(t)}{\left|dT/dt\right|^m} \right) \quad \text{Equação 28}$$

Onde: $K'(t)$ é a função de resfriamento/aquecimento da cristalização não isotérmica;
 m é o expoente de OZAWA;
 $X(t)$ apresenta o significado já descrito.

As curvas de OZAWA foram obtidas através do gráfico de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ em função de $\ln|(dT/dt)^{-1}|$, onde os valores dos expoentes m e K' correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da representação gráfica.

Foi também avaliada a influência da taxa de aquecimento nas transições de 1ª e 2ª ordem, como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão do PET. Diferentes amostras pesando entre 7 e 10 mg foram colocadas no calorímetro à temperatura ambiente e a curva de DSC registrada a taxas de aquecimento entre 1 e 30°C/min até a fusão completa da amostra.

3.2.2.1. Análise da estrutura e propriedades mecânicas do PET

Para exemplificar o efeito da cristalização a frio no comportamento mecânico, as chapas amorfas de PET com dimensões de 140 x 100 x 0,5 mm foram submetidas a um aquecimento numa prensa hidráulica dotada de aquecimento elétrico, sob força de 5 toneladas. A princípio, as temperaturas selecionadas foram as mesmas utilizadas no DSC. Entretanto, mesmo nas temperaturas onde a cristalização ocorreu mais lentamente no DSC, esta ocorreu muito rápido na prensa, dificultando uma investigação em diferentes

tempos de cristalização. Foi então selecionada a temperatura de 80°C e analisado o comportamento da amostra em função do tempo, que variou de 1 min a 2 hrs. Essas amostras foram então submetidas à análise no DSC em condições não isotérmicas. O aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até a fusão completa das amostras sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A partir das placas submetidas ao aquecimento foram confeccionados corpos de prova com 60 mm de comprimento útil, como exemplificado na FIGURA 12.

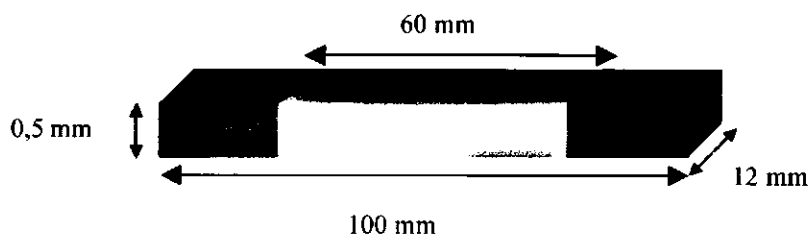


FIGURA 12 - Dimensões dos corpos de prova de PET submetidos aos ensaios mecânicos.

O experimento foi realizado utilizando-se um equipamento de ensaios mecânicos Testometric Micro 350 operando a uma velocidade de 5mm/min. Os resultados foram analisados segundo a norma D 638 da ASTM, e o módulo elástico foi obtido a 0,5% de deformação.

3.2.2.2. Difração de Raios-X

As amostras de PET submetidas a tratamento térmico a 80°C, por tempos que variaram entre 1 min e 2 hrs, sob uma carga de 5 toneladas, foram destinadas à análise de difração de raios-X.

Os difratogramas foram obtidos em um aparelho D5000 X-Ray Diffractometer – Siemens, numa faixa de $2\theta = 0$ a 90° , a uma velocidade de $0,02^\circ/\text{s}$, tensão de 40kV e amperagem de 40mA, com fendas de 1 e 2mm.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1.	Introdução.....	53
4.2.	Cristalização isotérmica.....	54
4.2.1.	Estudo do comportamento de fusão do PET.....	62
4.3.	Cristalização não isotérmica.....	65
4.4.	Estrutura e propriedades do PET cristalizado a frio.....	74

4.1. Introdução

A análise da curva de DSC do polímero estudado apresenta transições térmicas características do poli (tereftalato de etileno). A transição vítrea ocorreu em torno de 73°C, a cristalização a frio a 120°C e a fusão a 255°C, como pode ser observado na FIGURA 13.

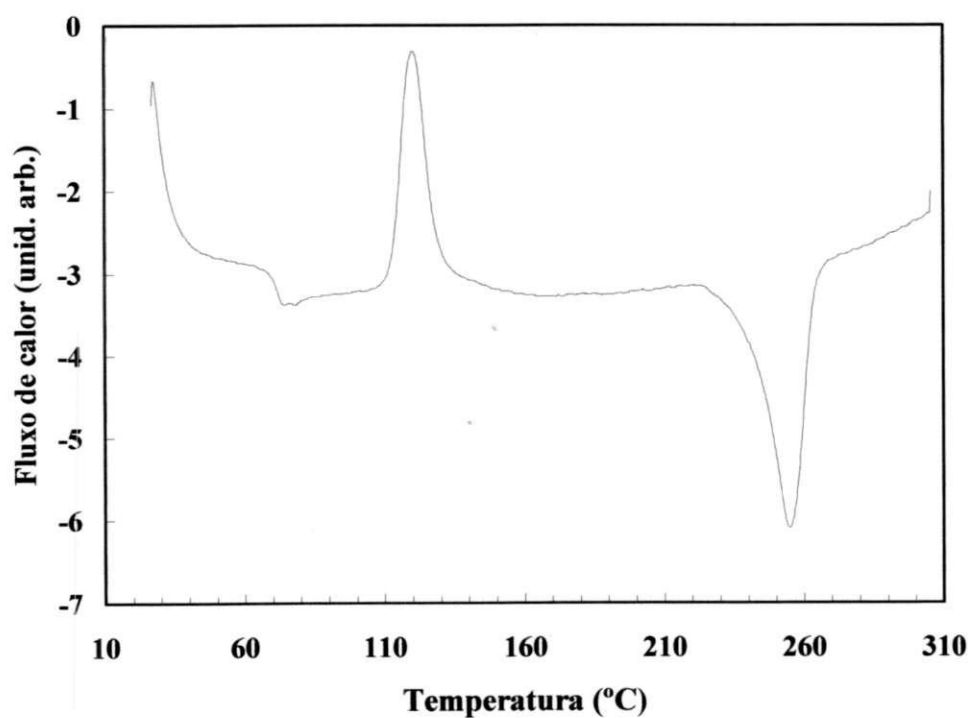


FIGURA 13 - Curva de DSC característica do poli (tereftalato de etileno) (taxa de aquecimento: 10°C/min).

4.2. Cristalização isotérmica

A FIGURA 14 apresenta algumas das curvas de DSC obtidas para a cristalização isotérmica do PET vítreo. O deslocamento para esquerda das curvas na direção de temperaturas mais elevadas evidencia que pequenos acréscimos na temperatura de cristalização (T_c) têm influência significativa no processo de transição de fases. A velocidade de cristalização apresentou acentuado aumento com T_c , uma vez que em temperaturas maiores ocorre uma maior mobilidade molecular, facilitando a ordenação cristalina. Comportamento semelhante é observado na literatura (SILVA, 1991) para cristalização isotérmica do PET a partir do estado vítreo.

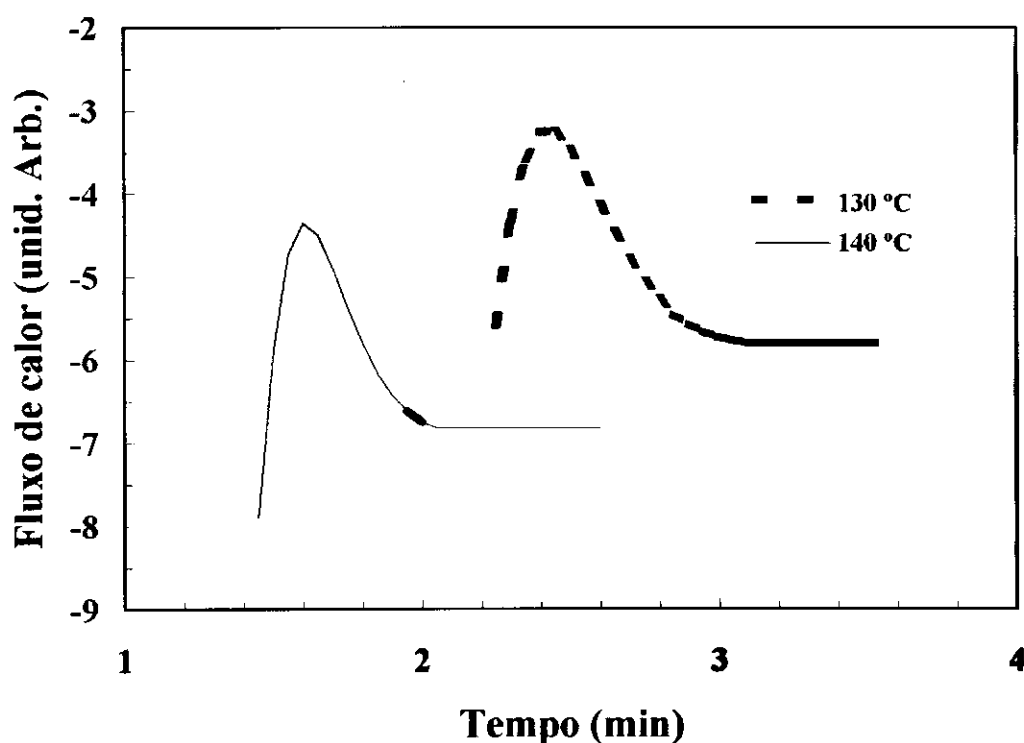


FIGURA 14 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmica do PET vítreo, nas temperaturas indicadas. (Demais curvas ver anexo).

As isotermas de cristalização em diferentes T_c s encontram-se na FIGURA 15 e na FIGURA 16. Todas as curvas apresentam uma forma sigmoideal, caracterizando um processo de cristalização sem descontinuidades, característico da transformação de fases em polímeros (SCHULTZ, 1974; SILVA, 1991). Essa transformação prossegue a uma taxa acelerada, até ser atingido um estado de pseudo-equilíbrio. Porém, uma cristalização a taxas muito lentas continua ocorrendo por um período de tempo finito. Esse comportamento é atribuído a uma cristalização secundária (LU et al., 2001).

Para as temperaturas de cristalização na faixa entre 110 e 150°C as isotermas podem ser deslocadas possibilitando a superposição dos resultados obtidos nas diferentes T_c s, desta maneira, a diferença na cristalização nessa faixa de temperatura é marcada por diferenças nas taxas de nucleação e crescimento e não por variação no mecanismo de cristalização. Assim, o sistema analisado apresenta o mesmo crescimento morfológico. Comportamento semelhante já foi observado por alguns autores durante estudo da cristalização do PET (REINSCH et al., 1996).

Como o tempo necessário para que ocorra por completo o processo de cristalização pode ser muito longo, torna-se mais viável a utilização do parâmetro $t_{1/2}$, ou seja, o tempo para que seja atingido 50% da cristalinidade máxima numa dada temperatura. A FIGURA 17 apresenta a curva do $t_{1/2}$ em diferentes T_c s. Esses dados foram obtidos a partir das isotermas de cristalização encontradas na FIGURA 15 e na FIGURA 16. Como pode ser observado na FIGURA 17 o $t_{1/2}$ diminui com o aumento da T_c , ou seja, a velocidade de cristalização é aumentada quando se eleva a T_c , esse aumento na velocidade de cristalização pode ser atribuído a uma diminuição na viscosidade que influencia o movimento segmental. A viscosidade pode afetar tanto a velocidade de nucleação (através do termo transporte) quanto à velocidade de crescimento do cristal.

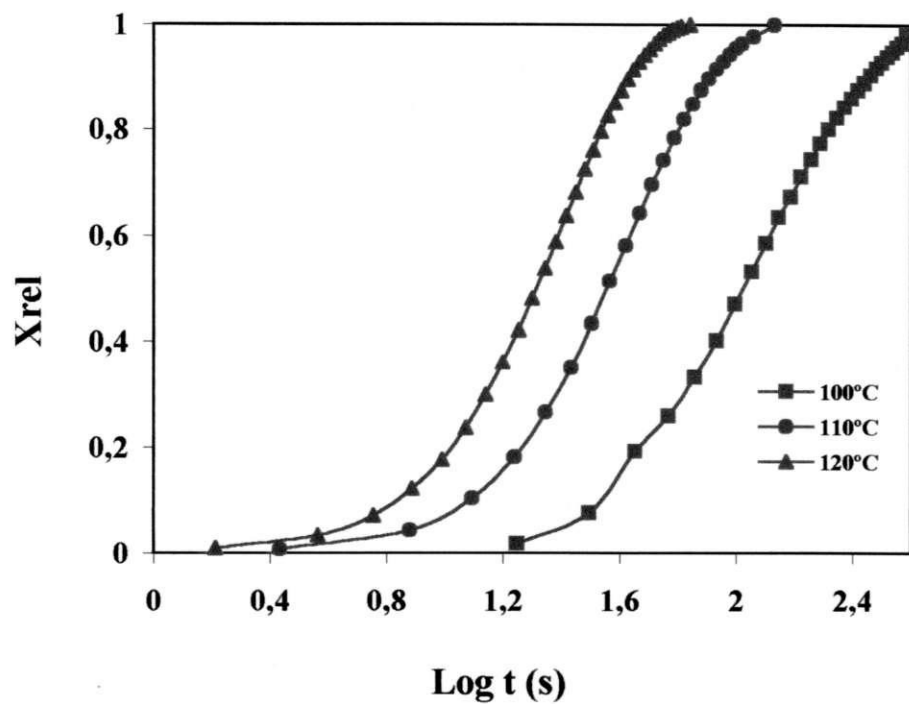


FIGURA 15 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.

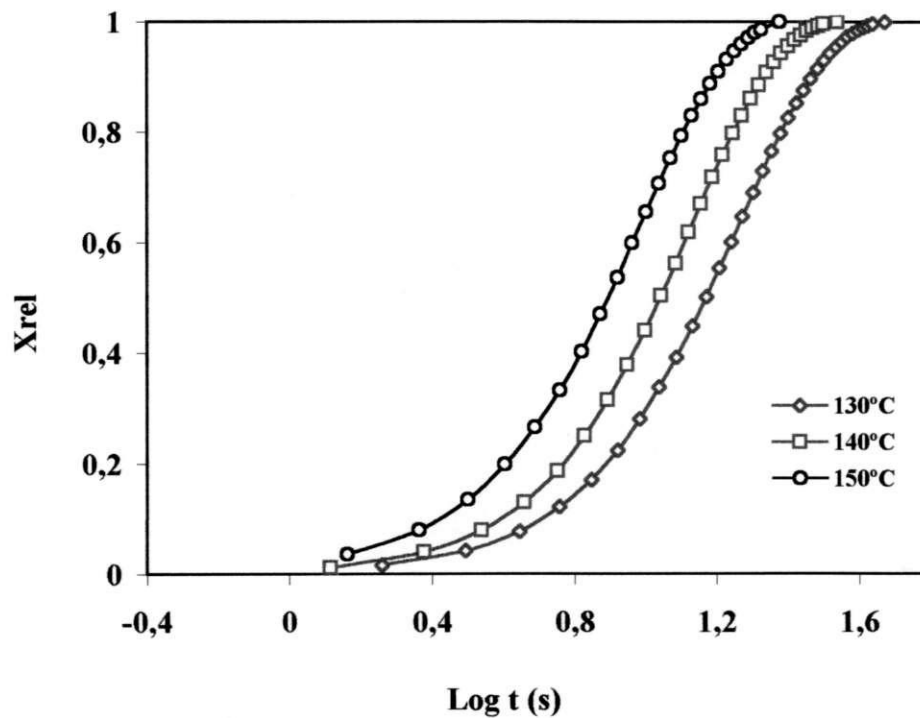


FIGURA 16 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET. (Demais curvas ver anexo).

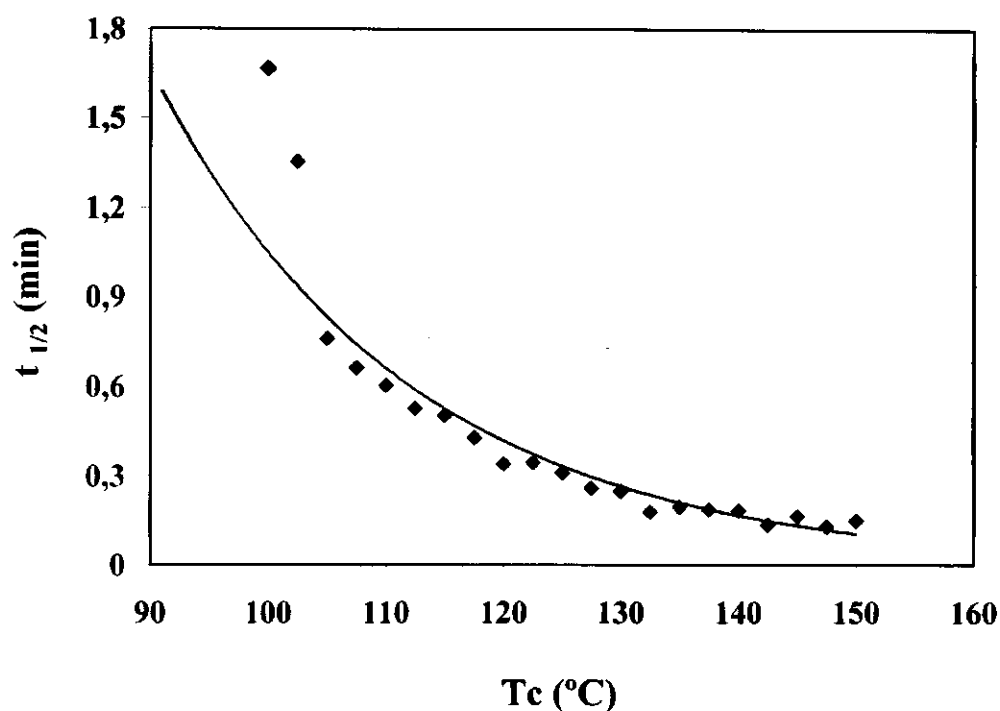


FIGURA 17 - Efeito da temperatura de cristalização no tempo de cristalização do PET.

As curvas de AVRAMI em algumas das temperaturas analisadas encontram-se na FIGURA 18 e na FIGURA 19. Pode-se observar que nas temperaturas mais elevadas o processo de cristalização ocorre em apenas um estágio enquanto que nas temperaturas mais baixas as curvas de AVRAMI apresentam 2 estágios. A cristalização em 2 estágios é um fenômeno muito conhecido e que ocorre freqüentemente devido à interferência entre cristais no final da cristalização primária que, por razões estéricas, reduz a velocidade de cristalização. Normalmente isto ocorre em regiões inter-esferulíticas de cristalinidade mais difícil e é chamada de cristalização secundária.

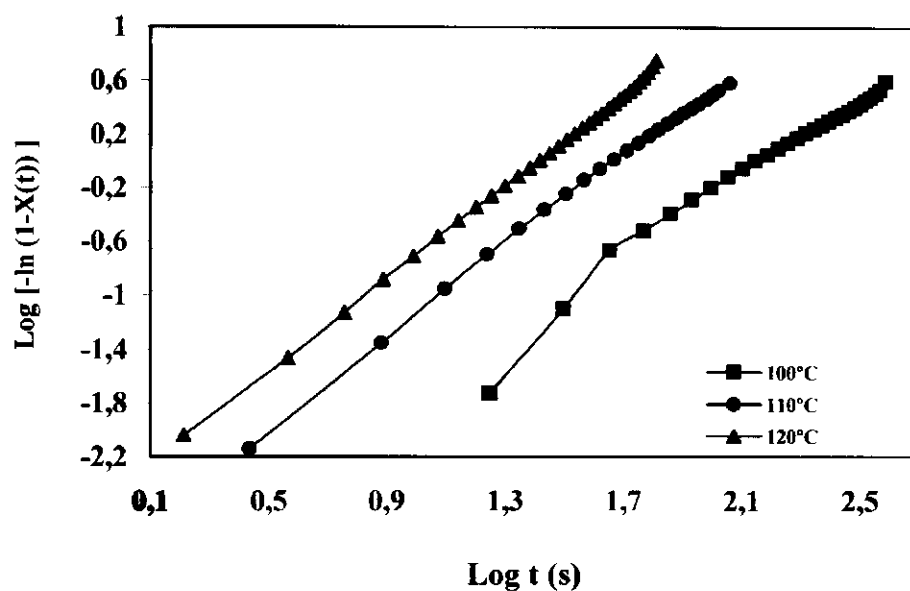


FIGURA 18 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.

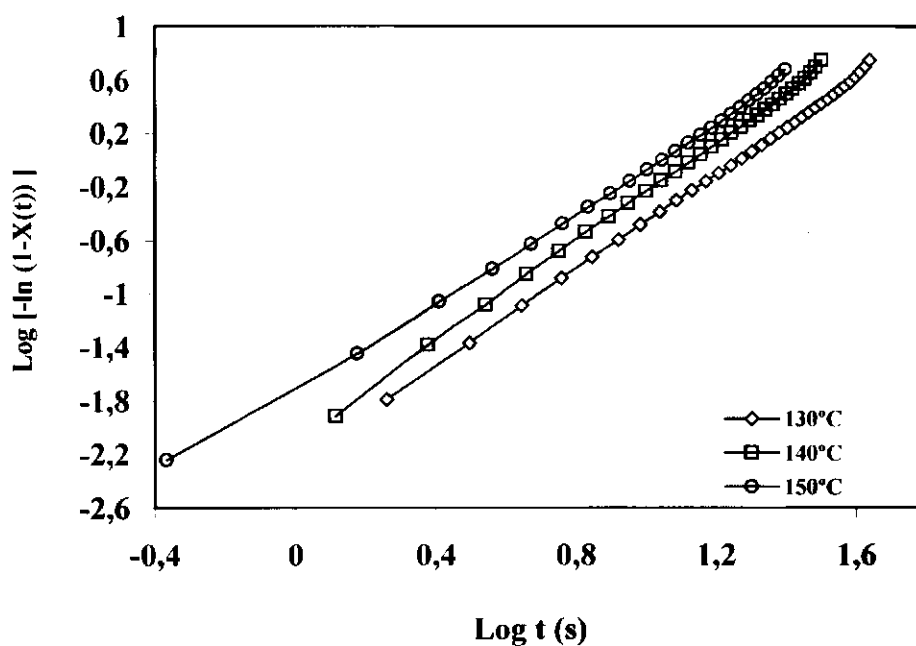


FIGURA 19 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização. (Demais curvas ver anexo).

A taxa (velocidade) de cristalização obtida com o inverso de $t_{1/2}$ nas T_c s analisadas encontra-se na FIGURA 20. Observa-se que a taxa de cristalização apresentou um aumento significativo com a temperatura de forma linear. Este comportamento está de acordo com o deslocamento observado das isotermas na direção de tempos menores com o aumento da T_c (FIGURA 15 e FIGURA 16).

A FIGURA 21 apresenta a influência da temperatura de cristalização na constante de velocidade K , onde pode-se verificar um aumento em K à medida que a temperatura de cristalização é elevada. Em alguns polímeros a dependência da velocidade de cristalização isotérmica com a temperatura apresenta um máximo entre T_g e T_m (ver FIGURA 10), uma vez que em baixas temperaturas a cristalização é governada pelo processo de nucleação enquanto que em temperaturas mais altas o crescimento cristalino passa a ser dominante. Nos resultados mostrados na FIGURA 20 e na FIGURA 21 essa tendência não é observada, tendo-se uma curva sempre ascendente com o aumento da temperatura.

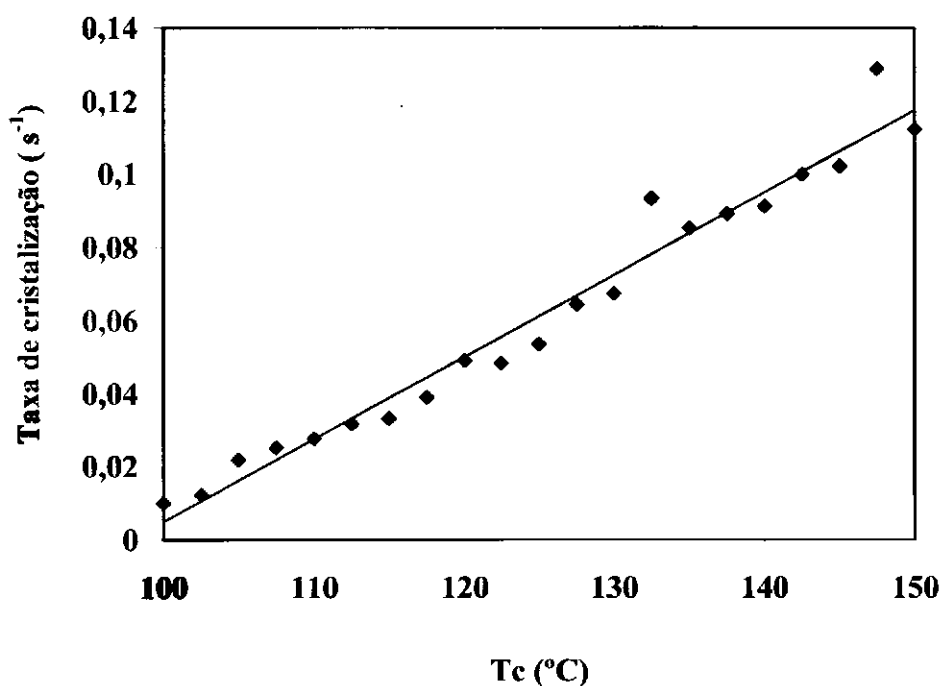


FIGURA 20 - Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização do PET.

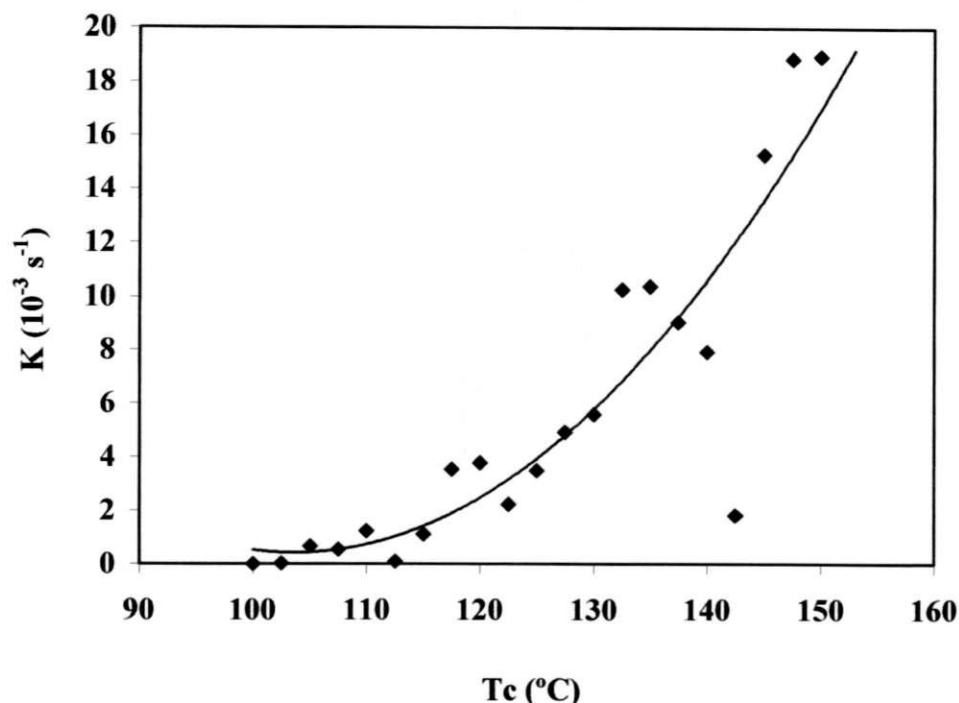


FIGURA 21 - Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade K do PET.

A partir das curvas de AVRAMI os parâmetros n e K foram determinados e seus valores encontram-se na TABELA 2. O expoente n apresentou valores inferiores a 2 na maioria das amostras, apenas nas $T_c = 100^{\circ}C$ e $T_c = 102,5^{\circ}C$ esse expoente apresentou valor superior a 2 (2,6 e 2,4 respectivamente). Essa diminuição no expoente de AVRAMI com o aumento da temperatura deve-se ao fato que em temperaturas mais elevadas o processo de cristalização ocorre com maior facilidade. O expoente de AVRAMI apresentando valores próximos de 2 está normalmente associado a um crescimento em forma de disco formado por nucleação heterogênea. Em estudo recente, LU et al., (2001) observaram que o valor de n quando estimado instantaneamente em função da cristalinidade relativa varia significativamente (de 0,5 a 4,0) devido a uma mudança progressiva no mecanismo de cristalização. O valor obtido pela curva de AVRAMI representa uma morfologia dominante em 30-90% do processo de cristalização. Pode-se observar tanto na FIGURA 21 como na TABELA 2 que os valores de K aumentam progressivamente com T_c , estando consistentes com os valores obtidos para a taxa de cristalização (FIGURA). Os valores obtidos para n mostrados na TABELA 2 são

semelhantes aos obtidos por outros autores para o PET na mesma faixa de temperatura (LU et al., 2000; REINSH et al., 1996; SILVA, 1991) .

TABELA 2 - Parâmetros de AVRAMI para o PET. Em curvas que apresentaram 2 estágios, os valores foram determinados para o estágio I.

T_c (°C)	t_{1/2} (s)	n	K(10⁻³s⁻¹)
100	100	2,6	0,010
102,5	81,3	2,4	0,026
105	45,7	1,7	0,671
107,5	39,8	2,0	0,537
110	36,3	1,8	1,24
112,5	31,6	2,0	0,085
115	30,2	1,9	1,11
117,5	25,7	1,6	3,56
120	20,4	1,7	3,80
122,5	20,6	1,9	2,42
125	18,6	1,8	3,50
127,5	15,5	1,8	4,93
130	14,8	1,8	5,60
132,5	10,7	1,8	10,27
135	11,8	1,7	10,40
137,5	11,2	1,8	9,06
140	11,0	1,9	7,94
142,5	8,1	1,8	17,95
145	9,8	1,7	15,27
147,5	7,8	1,8	18,86
150	8,9	1,7	18,94

4.2.1. Estudo do comportamento de fusão do PET

A FIGURA 22 apresenta algumas endotermas de fusão do PET inicialmente cristalizado a frio e então submetido ao processo de fusão, onde se observa uma invariância no valor de T_m para as diferentes condições de cristalização.

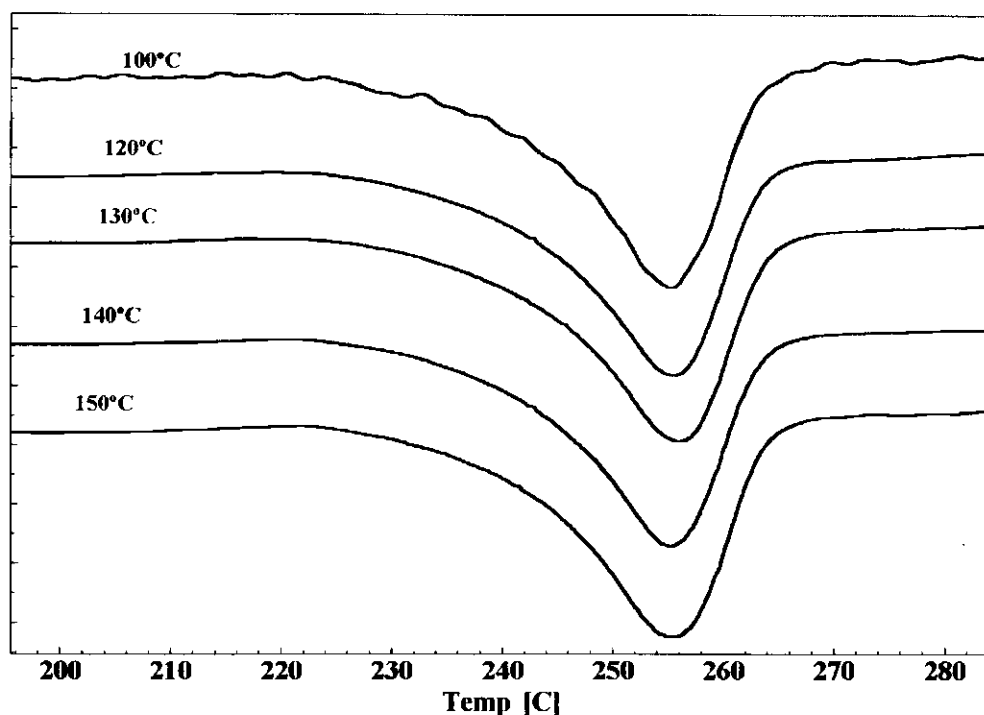


FIGURA 22 - Endotermas de fusão do PET para o processo de cristalização por aquecimento do PET vítreo.

A partir das endotermas da FIGURA 22 foi determinada a influência da temperatura de cristalização na temperatura de fusão. Os resultados obtidos estão apresentados graficamente na FIGURA 23, onde pode-se observar que a T_m apresentou pequena variação com as diferentes T_c s.

Também a partir das endotermas da FIGURA 22 determinou-se a temperatura de fusão de equilíbrio, T_m° , segundo o método desenvolvido por HOFFMAN e WEEKS (1962), onde a temperatura de fusão de equilíbrio foi obtida por extrapolação da condição $T_m = T_c$. Este método foi aplicado ao polímero analisado e um valor para $T_m^\circ = 255,5^\circ\text{C}$ foi determinado, como mostra a FIGURA 24. O valor encontrado está

dentro dos limites apontados pela literatura que apresenta uma faixa entre 245 e 310°C (REINSH ET AL., 1996; SILVA, 1991).

Os resultados encontrados na literatura para determinação da T_m° do PET geralmente apresentam um aumento da T_m com T_c semelhantes aos mostrados na FIGURA 25. Nesse trabalho essa tendência não foi observada. A T_m° também pode ser calculada tomando-se o valor de T_m como a temperatura final do processo de fusão. Esse procedimento foi empregado obtendo-se comportamento semelhante ao da FIGURA 24.

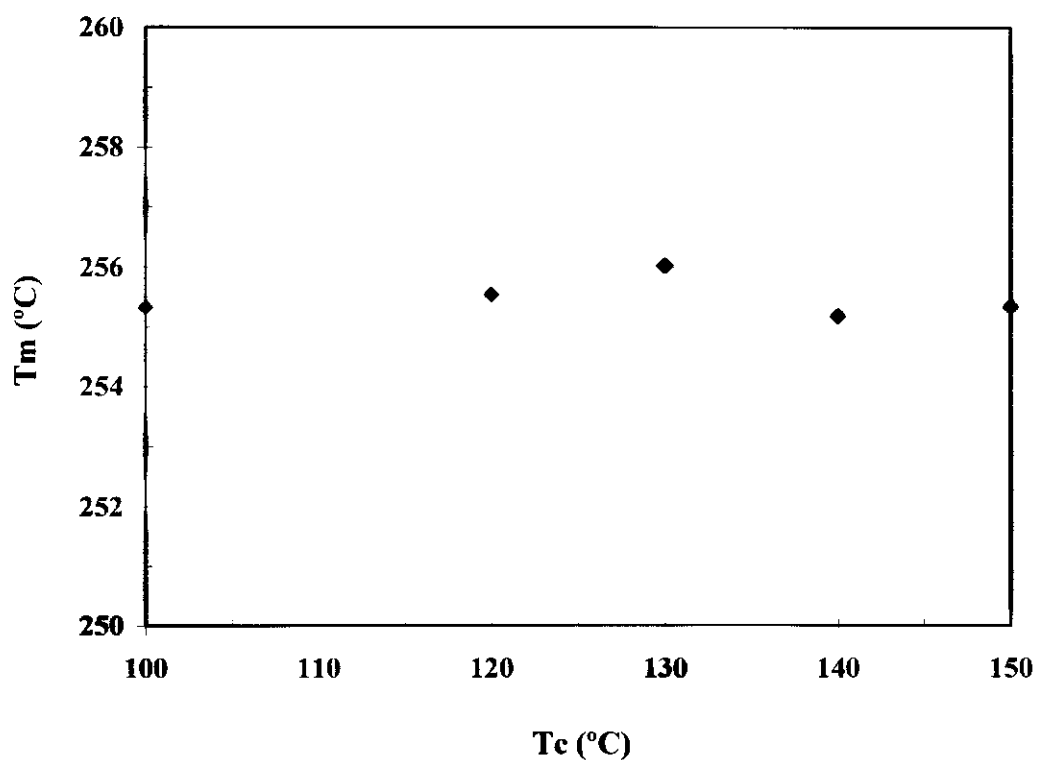


FIGURA 23 - Efeito das condições de cristalização na temperatura de fusão do PET cristalizado a partir do estado vítreo.

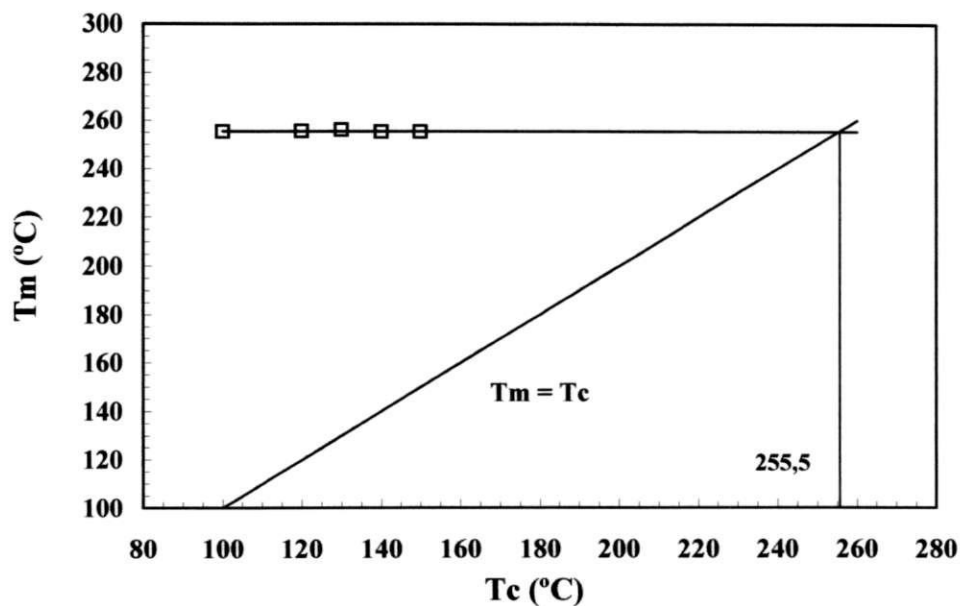


FIGURA 24 - Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio T_m° para o PET segundo o método de HOFFMAN e WEEKS (1962).

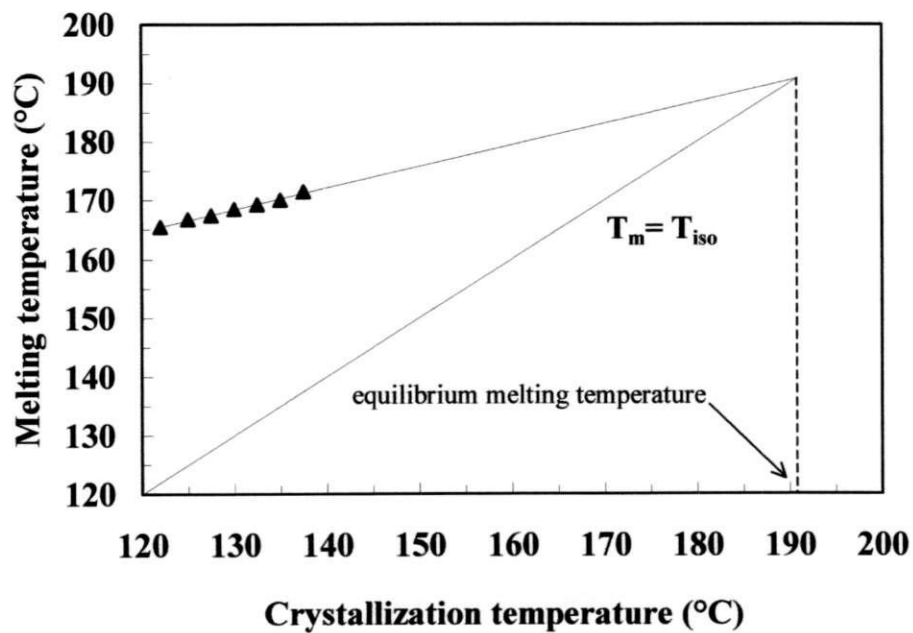


FIGURA 25 - Temperatura de fusão de equilíbrio T_m° do PP.

FONTE - RABELLO, 1996. p.230.

4.3. Cristalização não isotérmica

As curvas de DSC para a cristalização não isotérmica obtidas em diferentes taxas de aquecimento do PET vítreo encontram-se na FIGURA 26. Pode-se observar um deslocamento da exoterma de cristalização para temperaturas mais elevadas com o aumento na taxa de aquecimento; em baixas taxas de aquecimento o processo de cristalização teve início em temperaturas menores. A faixa de cristalização a frio durante o aquecimento depende da magnitude das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Em baixas velocidades de aquecimento tem-se um maior tempo disponível para a cristalização e, assim a cristalização é completada em temperaturas mais baixas.

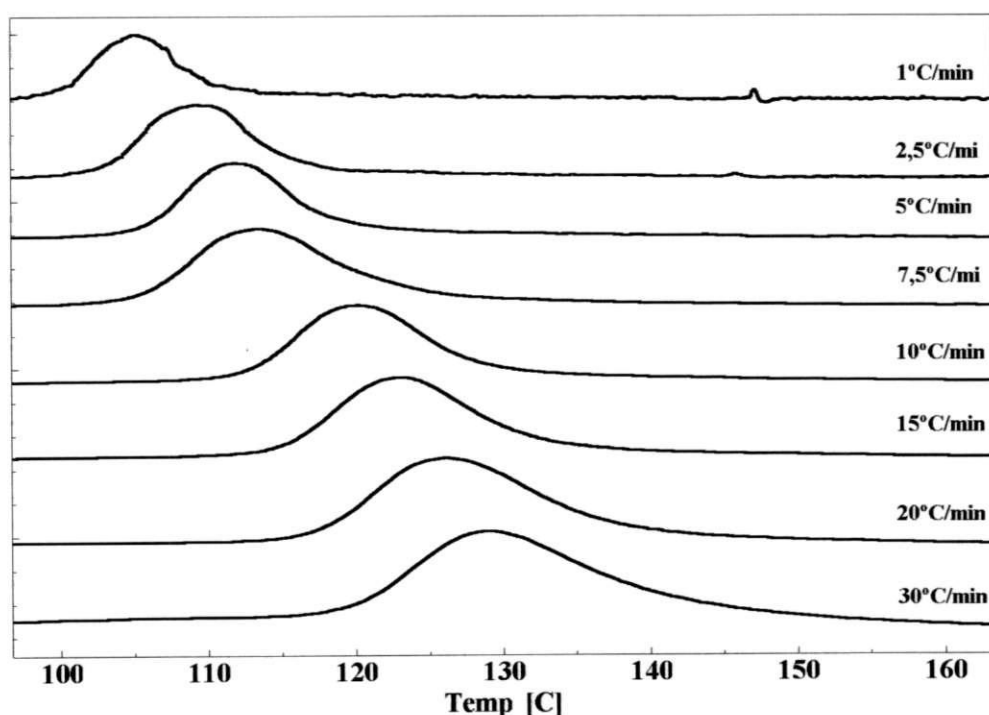


FIGURA 26 - Curvas de DSC para o processo de cristalização não isotérmico do PET obtidas a diferentes taxas de aquecimento.

A partir das curvas de DSC obtidas em diferentes taxas de aquecimento (FIGURA 26), foi determinado o efeito da taxa de aquecimento nas transições térmicas, na temperatura onde 50% do material disponível está cristalizado, no tempo para que 50% ($t_{1/2}$) de material seja cristalizado e na taxa de cristalização do PET.

A influência da taxa de aquecimento na temperatura de transição vítrea está descrita graficamente na FIGURA 27, onde pode-se observar um aumento linear da T_g no sentido da taxa crescente. A transição vítrea é um fenômeno de relaxação molecular. Quanto mais rápido o aquecimento menos tempo se tem para a relaxação, que então ocorre em temperaturas maiores. Comportamento semelhante foi observado por SILVA (1991) para cristalização a partir do estado fundido em taxas de aquecimento semelhantes.

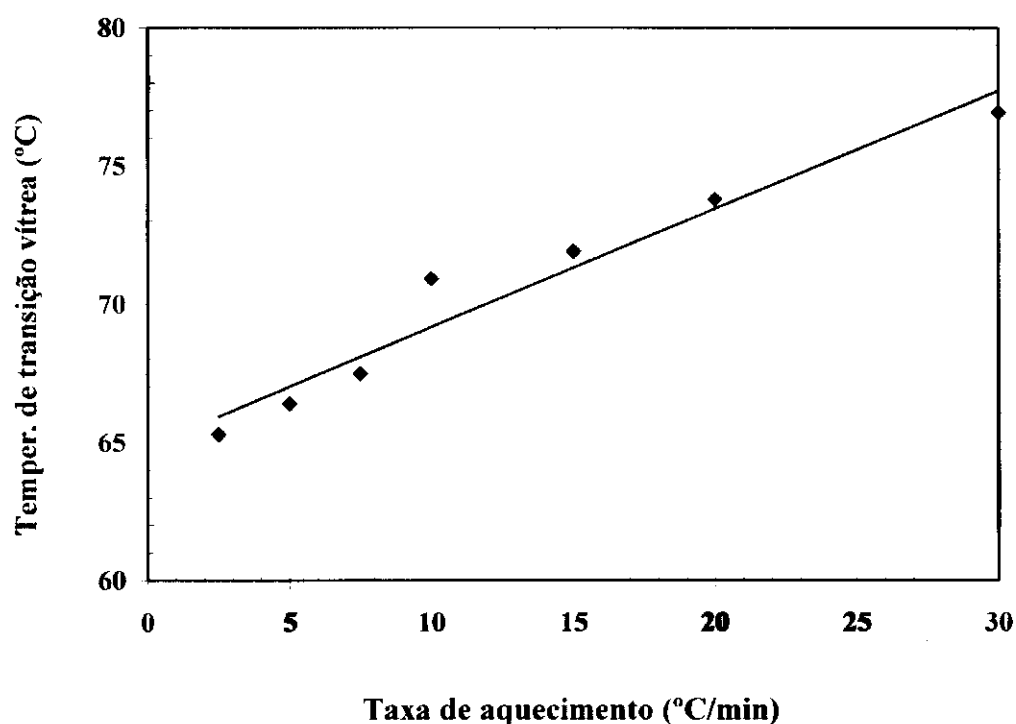


FIGURA 27 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de transição vítrea do PET.

A FIGURA 28 ilustra graficamente a influência da taxa de aquecimento na temperatura de cristalização a frio. Nota-se que a temperatura de cristalização a frio do PET aumentou progressivamente com a velocidade de aquecimento, sugerindo uma redução na velocidade geral de cristalização com o aumento da velocidade do

experimento. Quanto maior a velocidade de aquecimento, menor o tempo disponível para ocorrência de nucleação cristalina, o que reduz a velocidade global de cristalização de forma análoga ao que ocorre com a cristalização a partir do estado fundido. Foi observado por outros autores através de experimentos com microscopia ótica que com o aumento da temperatura, a velocidade de nucleação cristalina diminui e a velocidade de crescimento aumenta durante a cristalização a frio do PET (LU et al., 2001).

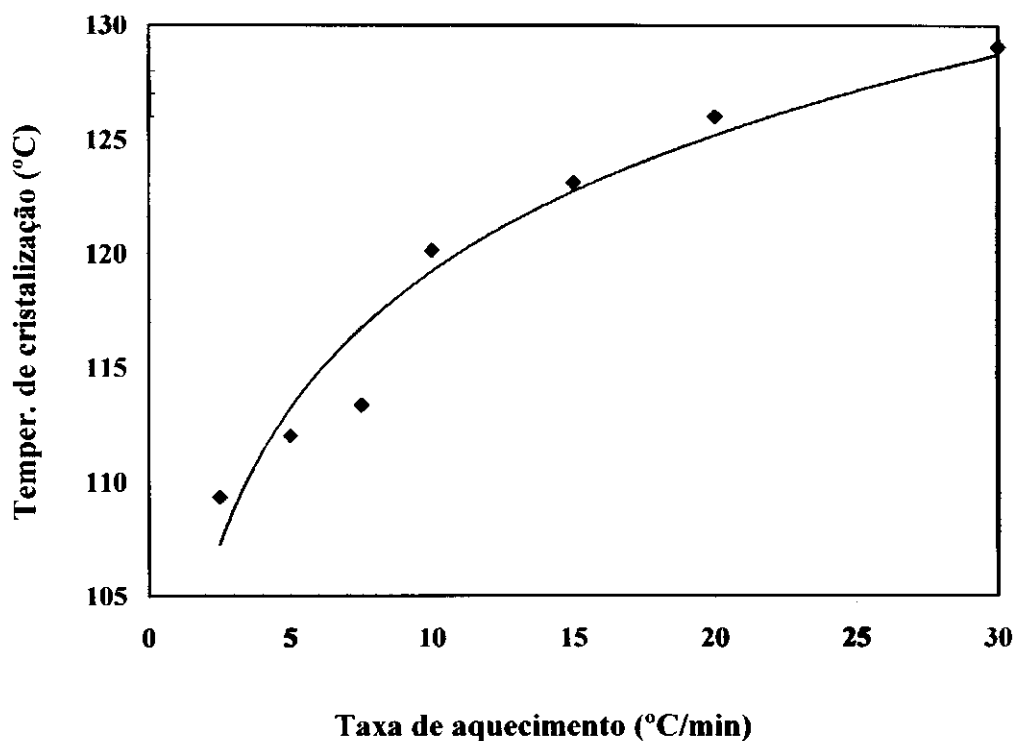


FIGURA 28 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de cristalização do PET.

Na FIGURA 29 pode-se observar que a temperatura de fusão, T_m , praticamente não é afetada pela variação na taxa de aquecimento. Este comportamento foi considerado estar associado à resposta mais lenta de fusão dos cristais quando comparado com a velocidade de aquecimento (MIYAGI et al., 1972).

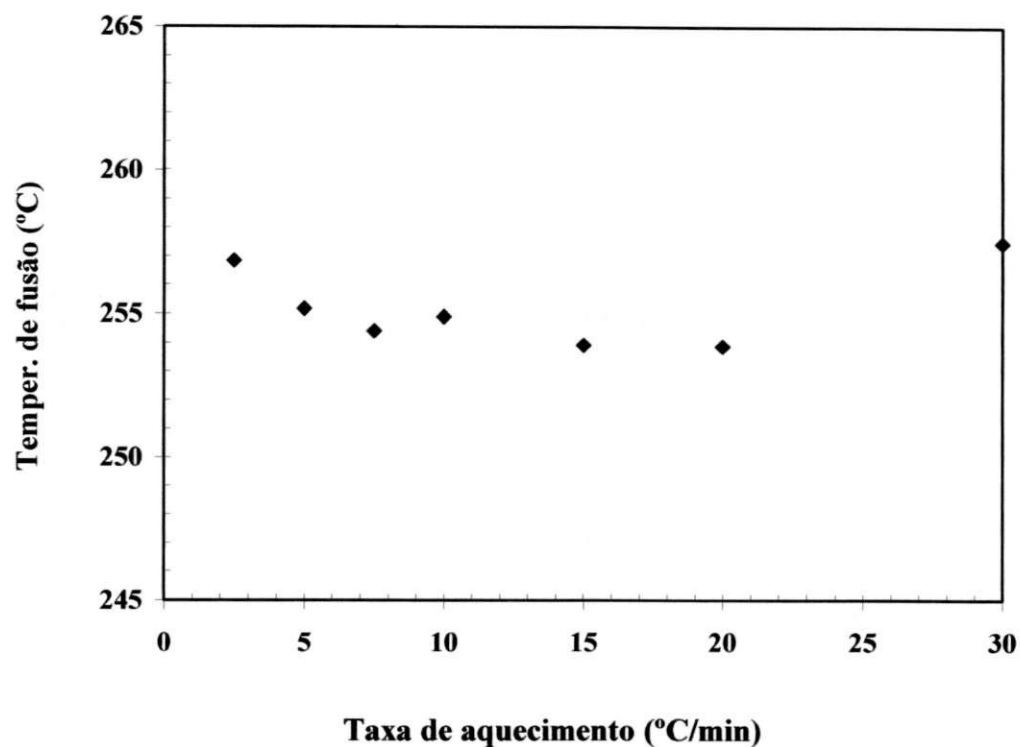


FIGURA 29 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura de fusão do PET.

A FIGURA 30 mostra graficamente a influência da taxa de aquecimento na temperatura necessária para que seja atingido 50 % de transformação do material disponível, onde pode-se verificar um aumento progressivo da temperatura com a taxa de aquecimento. Quanto maior for a taxa, menor é o tempo para a nucleação e o crescimento dos cristais que passa então a ocorrer em temperaturas superiores.

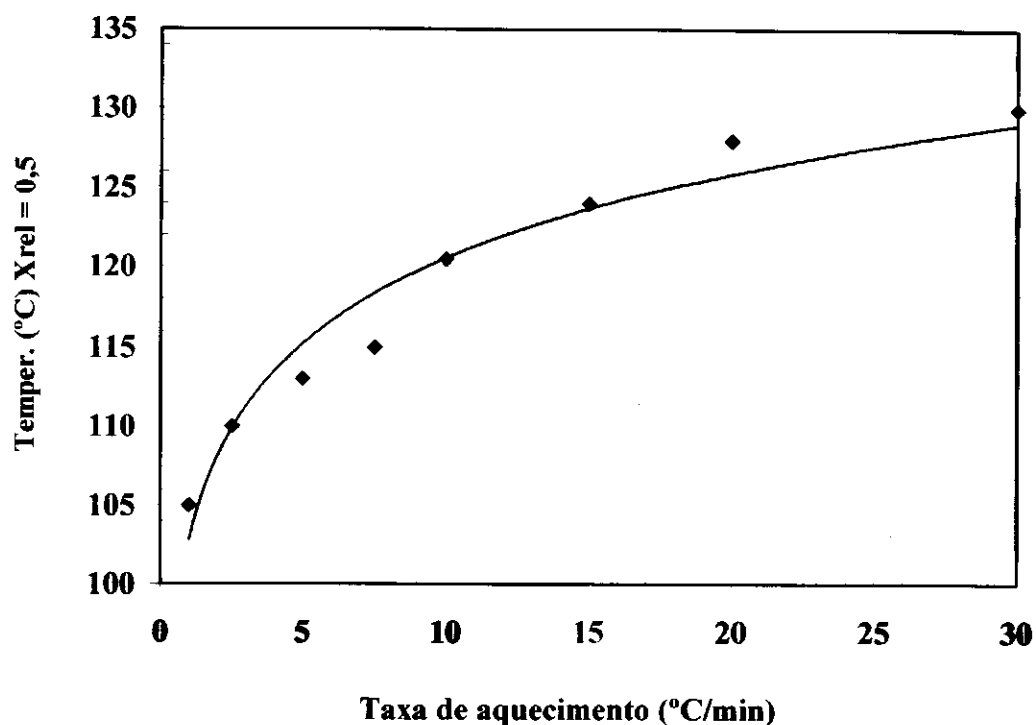


FIGURA 30 - Efeito da velocidade de aquecimento na temperatura necessária para 50% de cristalização do material.

O efeito da taxa de aquecimento no $t_{1/2}$ está ilustrado na FIGURA 31, onde pode-se observar uma diminuição significativa do tempo com o aumento da taxa.

A FIGURA 32 ilustra graficamente a influência da taxa de aquecimento na taxa de cristalização (calculada como o inverso do $t_{1/2}$) do PET. Pode-se observar que a taxa de cristalização apresentou um acentuado aumento com a velocidade de aquecimento de forma linear, seguindo a mesma tendência observada durante o processo de cristalização em condições isotérmicas. Este comportamento concorda com a diminuição do $t_{1/2}$ em taxas superiores (FIGURA 31).

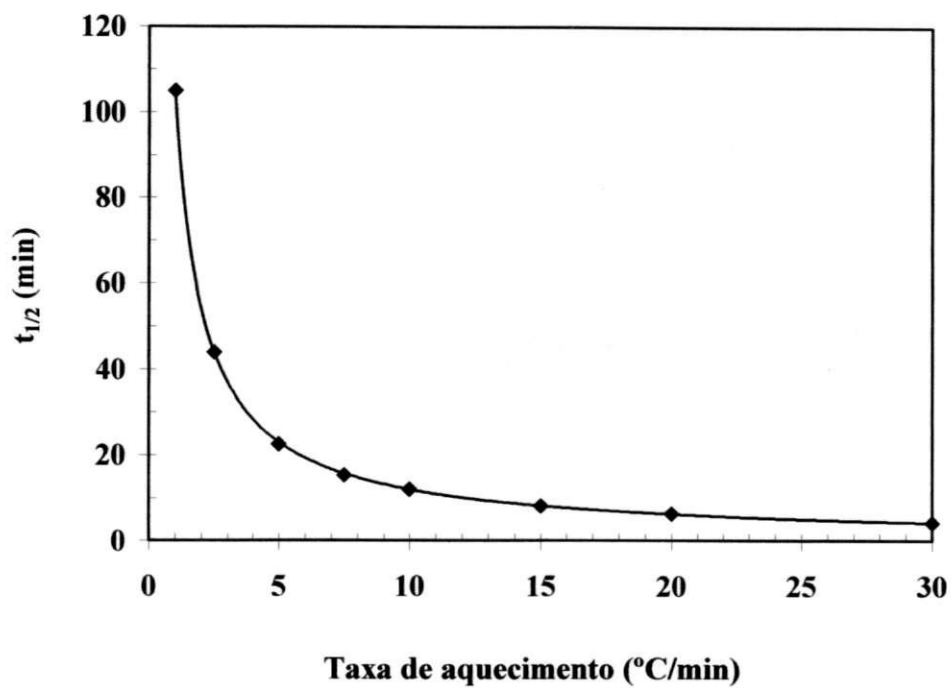
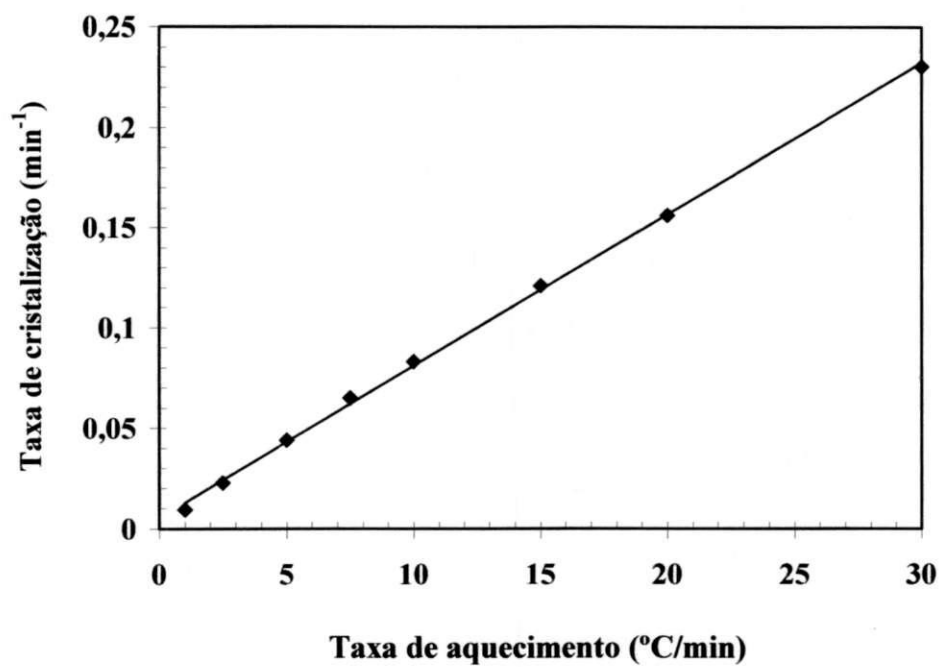
FIGURA 31 - Efeito da velocidade de aquecimento no $t_{1/2}$ do PET.

FIGURA 32 - Efeito da velocidade de aquecimento na taxa de cristalização do PET.

Também a partir das curvas de DSC da FIGURA 26, obteve-se a cristalinidade relativa em função da T_c para o processo de cristalização não isotérmico. Esses dados estão representados na FIGURA 33. Pode-se observar um comportamento semelhante nas curvas obtidas para as diferentes taxas de aquecimento analisadas. No final do processo de cristalização observa-se nas taxas analisadas um aumento mais lento da cristalinidade relativa, devido à colisão entre os esferulitos tornar-se maior com o aumento da taxa de aquecimento. Comportamento semelhante foi observado por SAKIEWICZ et al., (2001) durante a cristalização não isotérmica do PET.

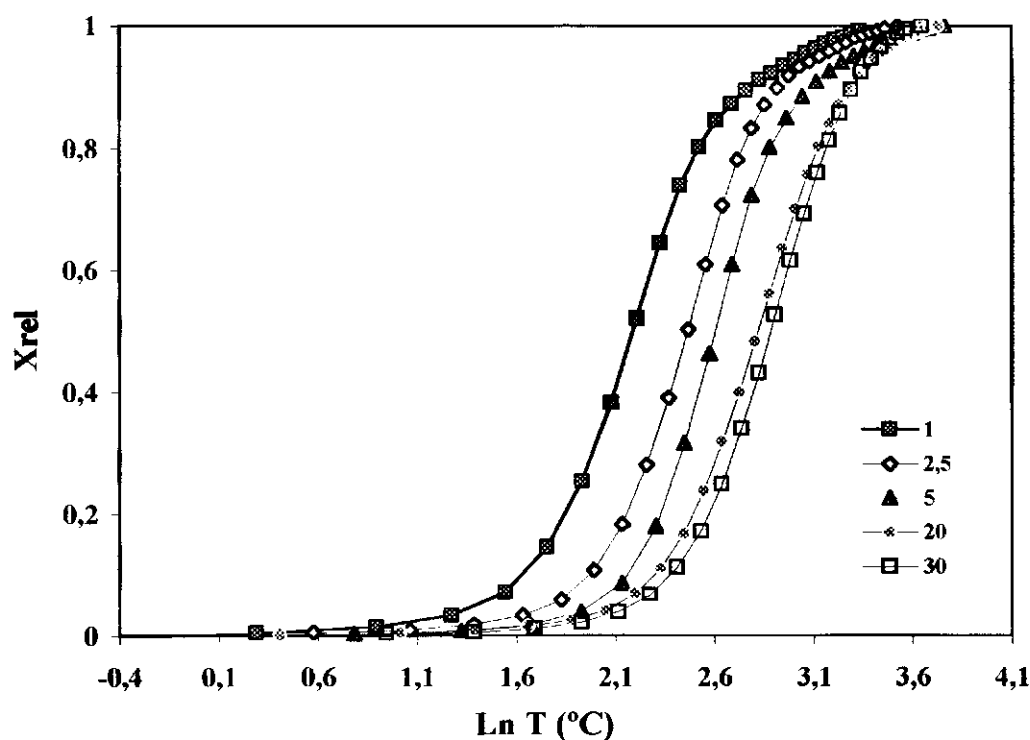


FIGURA 33 - Cristalinidade relativa versus temperatura para algumas taxas de aquecimento analisadas (indicado).

A partir dos dados da FIGURA 26, as curvas de OZAWA foram construídas e os resultados obtidos estão mostrados na FIGURA 34. As curvas de OZAWA foram obtidas apenas a partir da parte central das curvas da FIGURA 33 uma vez que em baixas e altas conversões tem-se grandes desvios de linearidade.

Com as curvas de OZAWA da FIGURA 34 determinou-se os parâmetros K' e m e os resultados estão mostrados na TABELA 3. Os valores de m apresentaram uma redução com o aumento da temperatura de cristalização, seguindo a mesma tendência da cristalização isotérmica (TABELA 2). Em baixas temperaturas a velocidade de crescimento é mais baixa favorecendo o desenvolvimento de estruturas morfológicas mais complexas. A constante de velocidade K' apresentou uma redução significativa com o aumento da temperatura, uma tendência oposta à observada para condições isotérmicas (TABELA 2). Muito embora o tratamento de OZAWA procure simplificar o processo de cristalização tratando-o como um fenômeno uniforme, a cristalização dinâmica envolve uma complexidade muito maior de fenômenos que dependem da magnitude dos processos de nucleação e crescimento e estes são variáveis com a temperatura de cristalização. Durante uma cristalização não isotérmica, portanto, o material polimérico apresenta efeitos variáveis com a temperatura e tempo que não necessariamente segue a mesma tendência da cristalização isotérmica. De fato, em um estudo mais detalhado da cristalização não isotérmica do PET a partir do estado fundido SAJKIEWICZ et al. (2001) aplicaram um outro modelo ao tratamento de OZAWA. Eles observaram que a taxa de cristalização apresenta um máximo em função da temperatura.

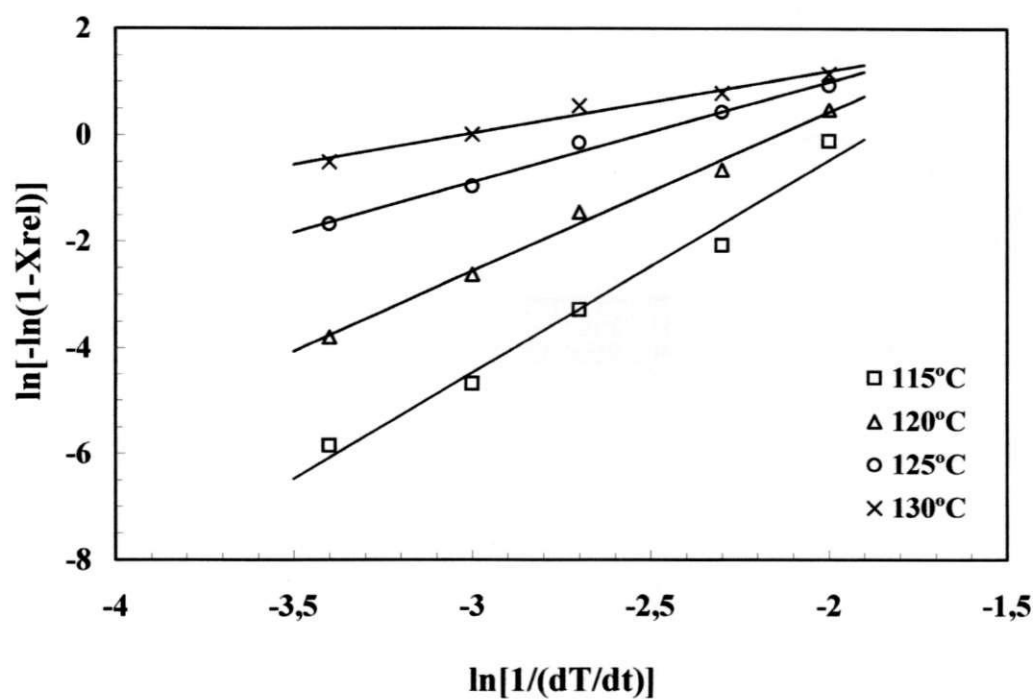


FIGURA 34 - Curvas de OZAWA para cristalização não isotérmica do PET obtidas a diferentes taxas de aquecimento.

TABELA 3 - Parâmetros de OZAWA para o PET obtidos em condições não isotérmicas.

T (°C)	m	K' (s ⁻¹)
115	4,0	2038
117,5	3,0	280
120	2,7	300
122,5	2,5	330
125	2,0	150
130	0,4	5,6

4.4. Estrutura e propriedades do PET cristalizado a frio

Visando obter um melhor acompanhamento da cristalização a frio e dos efeitos no comportamento do PET, algumas chapas amorfas de PET foram aquecidas em uma prensa hidráulica dotada de aquecimento elétrico. Através do acompanhamento da cristalização a frio do PET na prensa em diferentes condições, selecionou-se a temperatura de 80°C para reportar alguns resultados obtidos. A FIGURA 35 mostra alguns difratogramas de raios-X do PET, originalmente amorfo (virgem), 1 hora e 2 horas após aquecimento a 80°C sob pressão de 5 toneladas, onde a cristalização está completa. O polímero original apresenta apenas uma banda larga, característica de material amorfo e, após a cristalização, ocorre o aparecimento de picos de difração, comprovando a presença de ordenação cristalina.

A cristalização a frio altera consideravelmente o comportamento mecânico do PET, como pode ser observado na FIGURA 36, na FIGURA 37 e na FIGURA 38. Tanto o módulo de cristalinidade como a resistência à tração apresentam um aumento com o tempo de permanência na prensa (FIGURA 36 e FIGURA 37). Esse comportamento ocorre devido ao fato que o material torna-se progressivamente mais rígido, uma vez que a fase cristalina apresenta um maior empacotamento do que a fase amorfa, dificultando os mecanismos de deformação do material na região de comportamento elástico.

A FIGURA 38 ilustra o efeito da cristalização a frio no comportamento de deformação do PET. A deformação diminui progressivamente com o tempo, pois o material torna-se mais cristalino, o que dificulta os mecanismos de deformação. Esse comportamento concorda com o aumento da rigidez com a cristalização a frio apresentados na FIGURA 36 e na FIGURA 37.

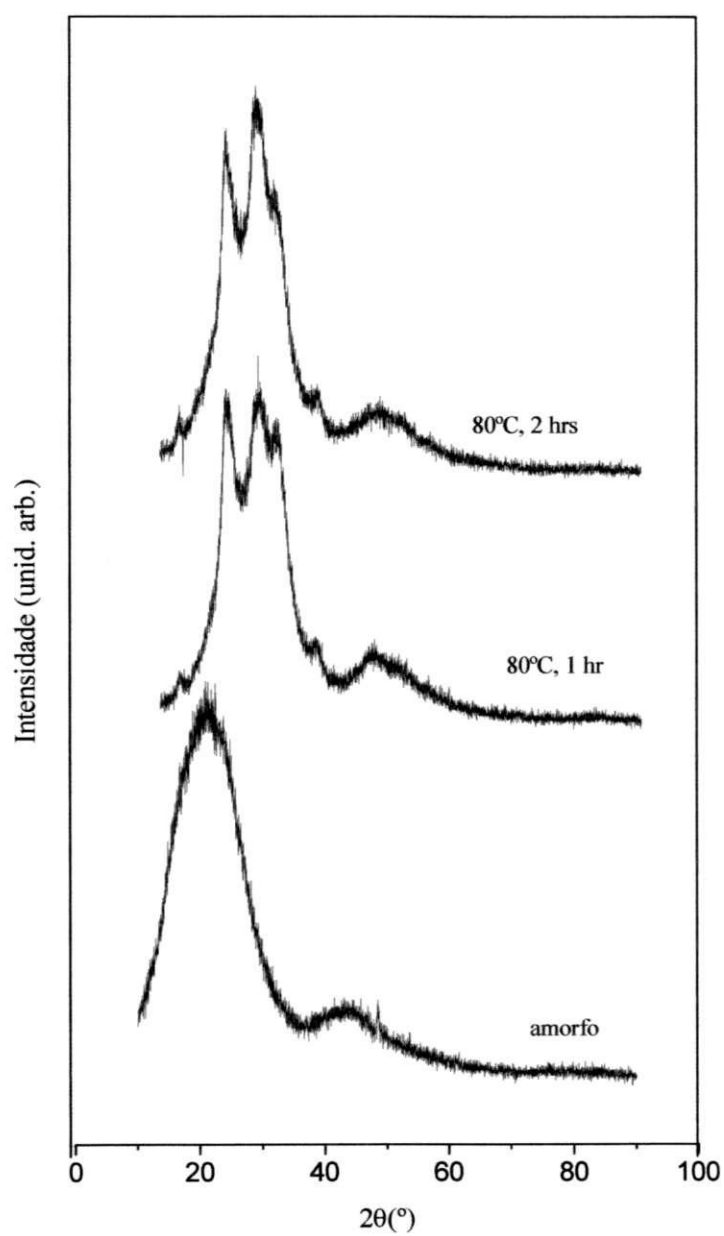


FIGURA 35 - Difrátogramas de raios-X do PET amorfo e após cristalização a frio.

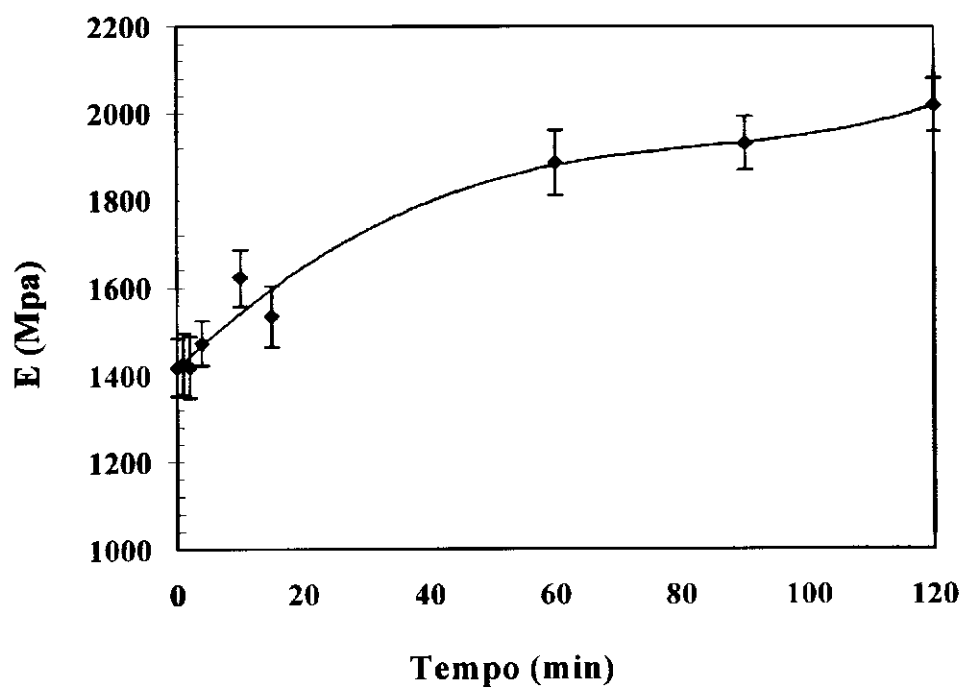


FIGURA 36 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) no módulo de cristalinidade do PET.

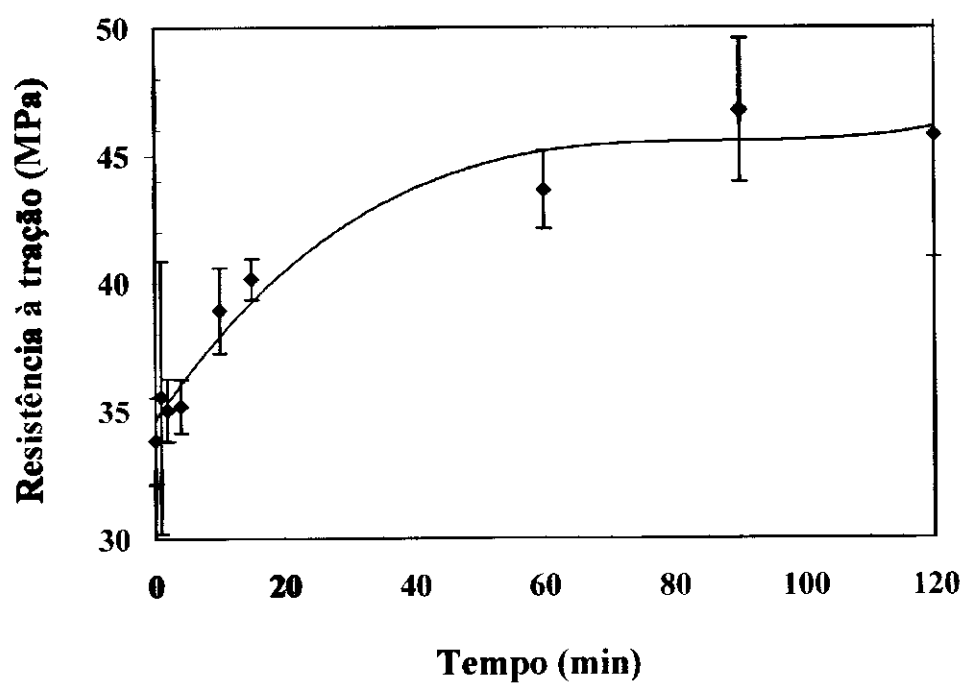


FIGURA 37 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na resistência à tração do PET.

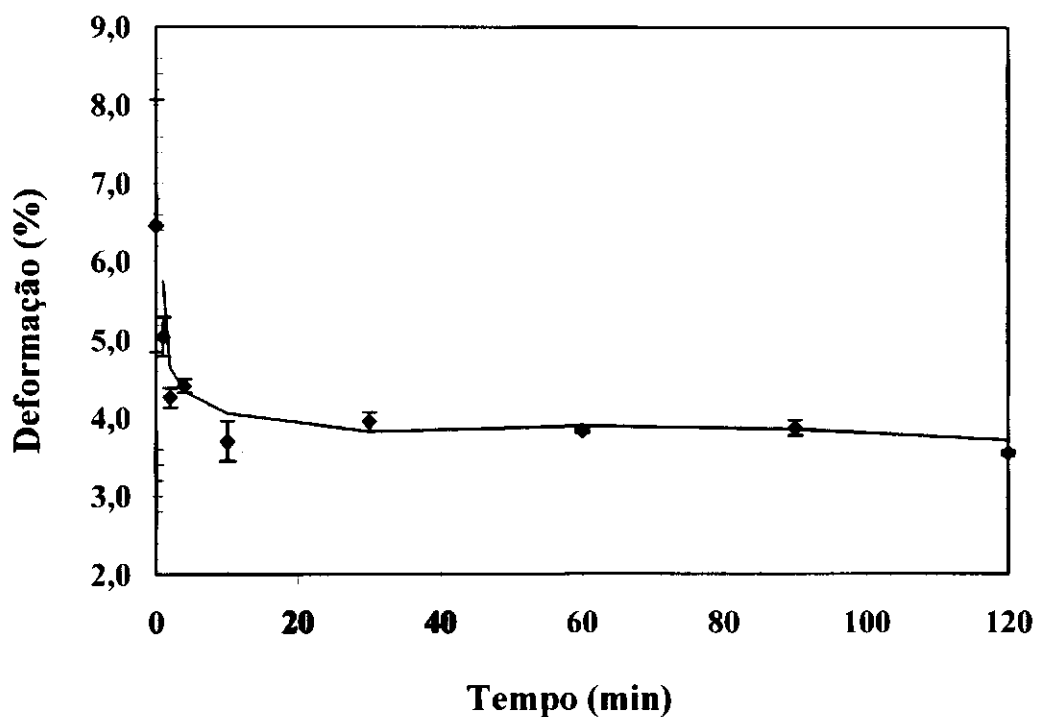


FIGURA 38 - Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na deformação máxima do PET.

Após a cristalização na prensa, as amostras foram submetidas a uma análise térmica em condições não isotérmicas, para a detecção da entalpia de cristalização a frio durante o aquecimento. Quanto menor o valor da entalpia de cristalização maior a transformação ocorrida durante o processo na prensa. Algumas curvas de DSC destas amostras estão mostradas na FIGURA 39, onde se nota a redução progressiva do pico exotérmico de cristalização até o seu completo desaparecimento após 2 horas de tratamento térmico. A faixa de fusão não apresentou variação significativa.

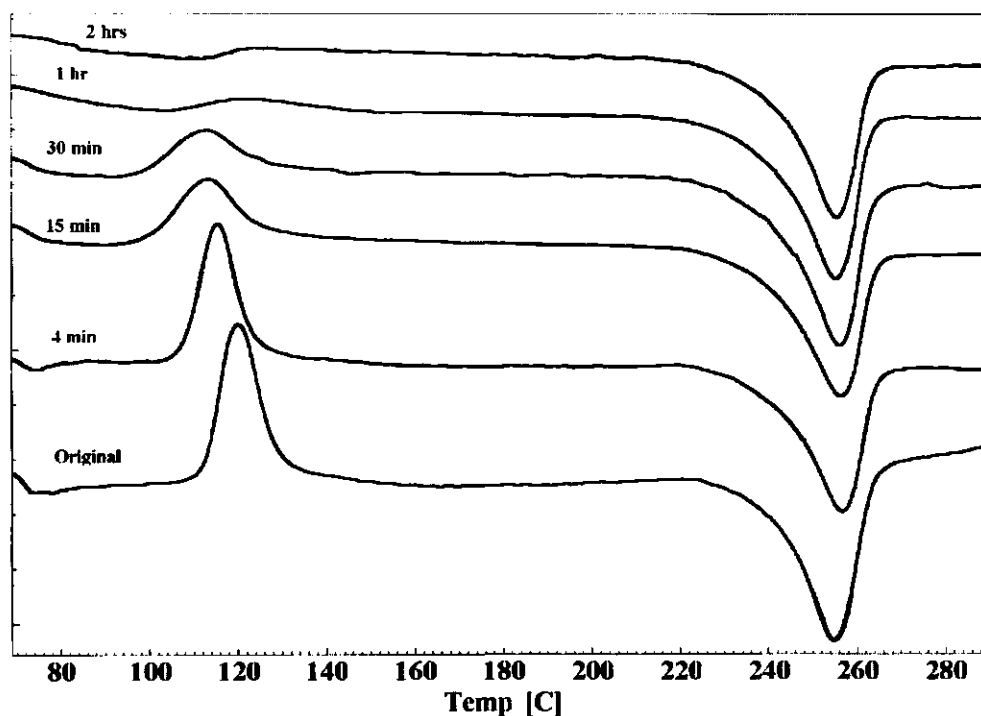


FIGURA 39 - Termogramas de DSC obtidos durante o aquecimento de amostras submetidas previamente a cristalização a frio na temperatura de 80°C por tempos variados.

A FIGURA 40 apresenta a variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) com o tempo de permanência na prensa a 80°C. Este parâmetro apresentou uma diminuição acentuada com o tempo, uma vez que parte da cristalização a frio ocorreu na própria prensa durante o tratamento térmico.

O efeito da cristalização a frio no grau de cristalinidade do PET está mostrado graficamente na FIGURA 41, onde pode-se observar um aumento de X_c com o tempo de permanência na prensa, uma vez que, quanto maior for a permanência da amostra na prensa maior será a cristalização desenvolvida. Resultados esses, que estão de acordo com a diminuição da entalpia de cristalização com o tempo de permanência na prensa (FIGURA 40).

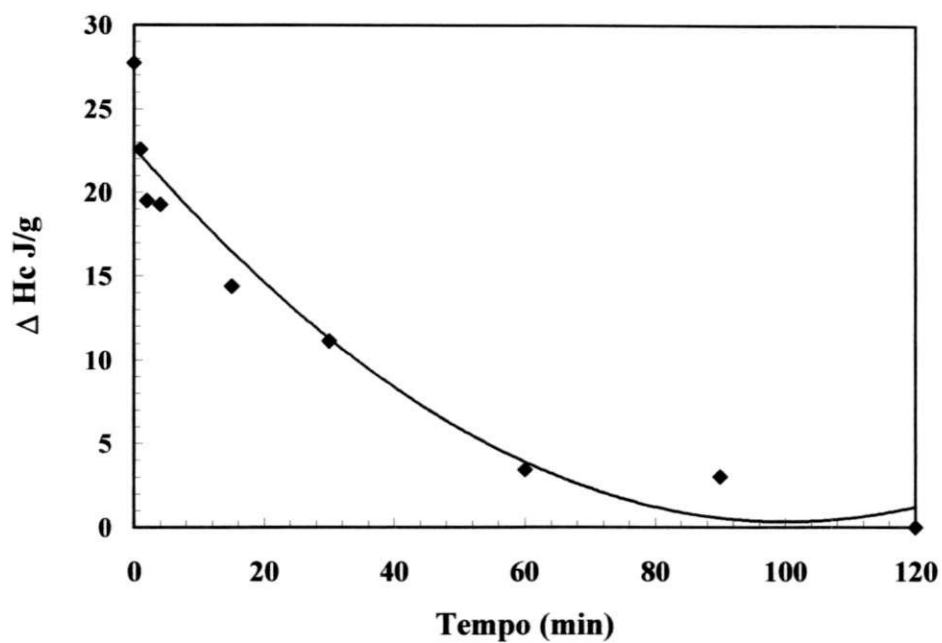


FIGURA 40 - Efeito do tempo de permanência na prensa (a 80°C) na entalpia de cristalização a frio obtida durante o aquecimento do PET.

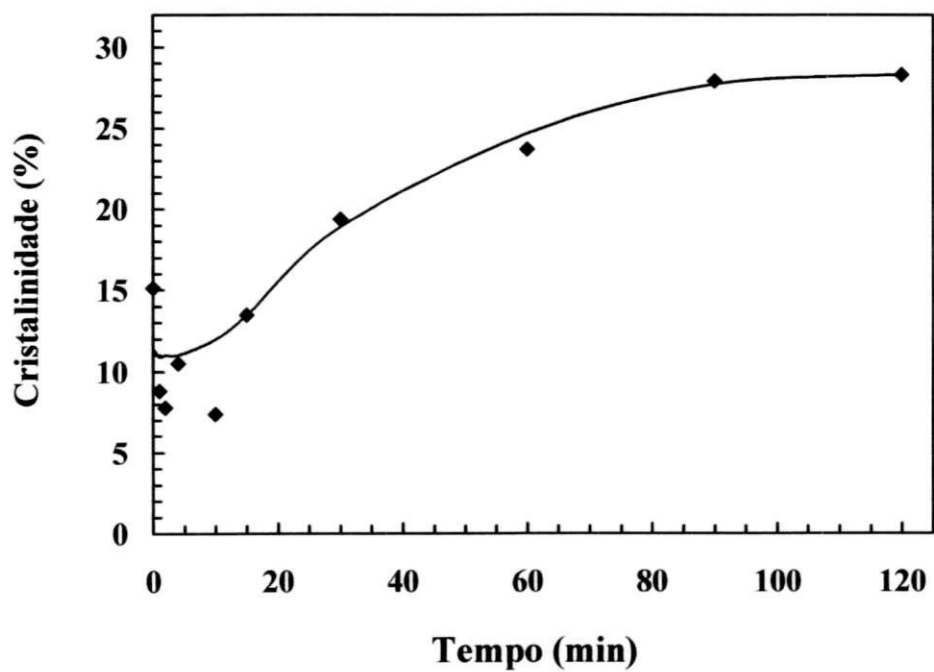


FIGURA 41- Efeito do tempo de cristalização a frio (80°C) na cristalinidade do PET.

Capítulo 5

Considerações finais

5.1. Conclusões.....	81
5.2. Sugestões para futuros trabalhos.....	82

5.1. Conclusões

O estudo da cinética de cristalização a frio em condições isotérmicas e não isotérmicas do PET foi realizado por DSC e as conclusões de maior relevância são as que seguem:

- I. A velocidade de cristalização a frio apresenta uma forte dependência com a temperatura de cristalização.
- II. A análise de AVRAMI indicou que em temperaturas inferiores o processo de cristalização é composto por um estágio primário e um estágio secundário. No primeiro estágio o expoente de AVRAMI $n \cong 2$. Esse valor corresponde a um crescimento na forma de discos formado por nucleação heterogênea.
- III. Durante a cristalização não isotérmica, o aumento nas taxas de aquecimento favoreceu o deslocamento das isoterms de cristalização para temperaturas mais elevadas.
- IV. A temperatura para se atingir 50% de cristalização e a taxa de cristalização do PET, aumentaram de forma significativa com a velocidade de aquecimento.

- V. O modelo de OZAWA utilizado na cinética de cristalização não isotérmica, apresentou uma boa linearidade para algumas taxas de aquecimento analisadas, embora haja limitações no número de dados obtidos para análise. O parâmetro cinético K' não apresentou a mesma tendência obtida durante a cristalização isotérmica.
- VI. A temperatura de fusão de equilíbrio determinada neste trabalho encontra-se no limite inferior da faixa de valores relatados na literatura para o PET.
- VII. A cristalização a frio altera consideravelmente as propriedades mecânicas do PET, resultando em maior módulo elástico, maior resistência à tração e menor deformação na ruptura.
- VIII. A cristalização a frio aumenta o grau de cristalinidade do material diminuindo a entalpia de cristalização durante subsequente aquecimento.

5.2. Sugestões para futuros trabalhos

- I. Estudo comparativo entre a cinética do processo de cristalização em condições isotérmicas a partir do estado vítreo e a partir do estado fundido.
- II. Estudo da cinética do processo de cristalização em condições não isotérmicas por microscopia ótica.
- III. Estudo da cinética do processo de cristalização em condições isotérmicas e não isotérmicas com adição de nucleantes.

Referências

ALFONSO, G. C.; PEDEMONTE, E. e PONZETTI, L. – Polymer, 1979, 20, 104 – **“Mechanism of densification and crystal perfection of poly(ethylene terephthalate)”**.

AVRAMI, M. – J. Chem. Phys., 1939, 7, 1103 – **“Kinetics of Phase Change. I. General Theory”**.

AVRAMI, M. – J. Chem. Phys., 1940, 8, 212 – **“Kinetics of Phase Change. II. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei”**.

AVRAMI, M. – J. Chem. Phys., 1941, 9, 117 – **“Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure”**.

BAIJAL, M. – **Plastics polymer science and technology** – John Wiley & Sons, New York, 1982.

BANKS, W. e SHARPLES, A. – Die Makromol. Chem., 1963, 59, 233 – **“The Avrami equation in polymer crystallization”**.

BASSETT, D. C. – **“Principles of polymer morphology”**. New York, Cambridge University Press, 1981.

BAYER, R. F. – J. Polym. Sci. Polym. Symp., 1975, 50C, 189 – **“Glassy transitions of semicrystalline polymers”**.

BIKIARIS, D. N. e KARAYANNIDIS G. P. – J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70, 797 – **“Dynamic Thermomechanical and Tensile Properties of Chain-Extended Poly(ethylene terephthalate)”**.

BIKIARIS, D. N. e KARAYANNIDIS, G. P. – J. Appl. Polym. Sci., 1996, 60, 55 – **“Thermomechanical analysis of chain – extended PET and PBT”**.

BILLMEYER, F. W. JR – **“Textbook of polymer science”**. New York, Wiley Interscience Publication, 1984.

BIRLEY, A. W.; HAWORTH, B. e BATCHELOR, J. – **“Physics of plastics”**. New York, Hanser Publishers, 1991.

BRISTON, J.H. – **“Plastics Films”**. London: The Plastics Institute Publishers, 1974.

CALLEJA, F. J. B.; GUTIÉRREZ, M. C. G.; RUEDA, D. R. e PICCAROLO, S. – Polymer, 2000, 41, 4143 – **“Structure development in poly (ethylene terephthalate) quenched from melt at high cooling rates: X-ray scattering and microhardness study”**.

CAÑADAS, J. C. e DIEGO, J. A., – Polymer, 2000, 41, 8393 – **“Sellares, J., Mudarra, M. e Belana J. Cold crystallization effects in free charge relaxation in PET and PEN”**.

CHAO, N. P. C.; CUCULO, J. A. e GEORGE, T. W. – J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 1975, 27, 175 – **“Apparent glass transition temperature and free volume of poly(ethylene terephthalate)”**.

CHOY, C. L. e YOUNG, K. – Polymer, 1978, 19, 1001 – **“Kinetic nature of the glass transition”**.

COLLIER, J. R. e BAER, E. – J. Appl. Polym. Sci., 1966, 10, 1409 – **“Crystallization from the glassy state”**.

DARGENT, E.; GRENET, J.; DAHOUN, A.; AUBERT, A. e G'SELL, C. – Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 1999, 96, 1511 – **“Evolution of the microstructure of poly (ethylene terephthalate) sheets submitted to a thermomechanical treatment. I. Microstructure- thermal properties relationships”**.

EBENER, H.; PLEUGER, B. e PETERMANN, I. – J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71, 813 – **“Stress and Strain Oscillations in Syndiotatic Polypropylene and in Poly (Ethyleneterephthalate)”**.

ELIAS, H. G. – **“Macromolecules – Structure and Properties”**. Plenum Press, New York, 1977, vol. 1, cap. 5.

FAKIROV, S.; FISHER, E. W.; HOFFMANN, R. e SCHIDT, G. F. – Polymer, 1977, 18, 1121 – **“Structure and properties of poly (ethylene terephthalate) crystallized by annealing in the highly oriented state: 2 – Melting behavior and the mosaic block structure of the crystalline layers”**.

FLORY, P. J. e MCINTYRE, A. D. – J. Polym. Sci., 1995, 18, 592, – **“Mechanism of crystallization in polymers”**.

GACEVA, G. B.; JANEVSKI, A. e GROZDANOV, A. – J. Appl. Polym. Sci., 1998, 67, 395 – **“Crystallization and melting behavior of iPP studied by DSC”**.

GEIL, P. H. – **“Polymer Single Crystals”** – Interscience, New York, 1963, cap. 2.

GOODMAN, I. e RHYS, J. A. – **“Polyesters”**, American Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1965, vol. 1.

GROENINCKX, G.; REYNAERS, H.; BERGHMANS, H. e SMETS, G. – J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1980, 18, 1311 – **“ Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly (ethylene terephthalate). I. Isothermally Crystallized Pet”**.

HAGE, E.; FERREIRA, L. A. S.; MANRICH, S. e PESSAN, L. A. – J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71, 423 – **“Crystallization Behavior of PBT/ABS Polymer Blends”**.

HARNISCH, K. e MUSCHIK, H. Colloid & Polym. Sci., 1983, 261, 908 – **“Determination of the Avrami exponent of partially crystallized polymers by DSC – (DTA) – analyses”**.

HARTLEY, F. D.; LORD, F. W. e MORGAN, L. B. – Phil. Trans. Royal Soc., 1954, A247, 23 – **“Crystallization phenomena in polymers. III. Effects of melt conditions and the temperature of crystallization on the course of crystallization in polyethylene terephthalate”**.

HOFFMAN, J. D. e LAURITZEN, J. I. Jr – J. Research Natl. Bur. Standards, 1961, 65, 297 – **“Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites”**.

HOFFMAN, J. D. e WEEKS, J. J. – J. Chem. Phys., 1962, 37, 1723, – **“Rate of spherulite crystallization with chain folds in polychlorotrifluoroethylene”**.

HOFFMAN, J. D. e WEEKS, J. J. – J. Research Natl. Bur. Standards, 1962, 66-A – **“Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene”**.

HUANG, J. M.; CHU, P.P. e CHANG, F. C. – Polymer, 2000, 41, 1741 – **“Conformational changes and molecular motion of poly (ethylene terephthalate) annealed above glass transition temperature”**.

INOUE, M. – J. Polym. Sci., 1961, 55, 753 – **“Crystallization kinetics of polycapramide”**.

JOHNSON, J. E. – J. Appl. Polym. Sci., 1959, 2, 205 – **“X-ray diffraction studies of the crystallinity in polyethylene terephthalate”**.

KEITH, H. D. e PADDEN Jr., – J. Appl. Phys., 1964, 35, 1286 — **“Spherulitic crystallization from the melt. I. Influence of fractionation and impurity segregation on the kinetics of crystallization”**.

KEITH, H. D. e PADDEN, Jr., F. J. – J. Appl. Phys., 1964, 35, 1270 – **“Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology”**.

KELLER, A. – J. Polym. Sci., 1955, 17, 351 – **“The spherulitic structure of crystalline polymers. Part II. The problem of molecular orientation in polymer spherulites”**.

KELLER, A. e WARING J.R.S. – J. Polym. Sci., 1955, 17, 447 – **“The spherulitic structure of crystalline polymers. Part III. Geometrical factors in spherulitic growth and the fine structure”**.

LIM, J. Y. e KIM, S. Y. – J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59, 1929 – **“ Properties of high-speed spun high molecular weight poly (ethylene terephthalate) filaments”**.

LIU, S.; YU, Y.; CUI, Y.; ZHANG, H. e MO, Z. – J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70, 2380 – **“Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-11”**.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S. e ZHANG, H. – Polym. Eng. Sci., 1997, 37, 568 – **“Nonisothermal Melt and Cold Crystallization of Poly (Aryl Ether Ether Ketone Ketone)”**.

LU, X. e HAY, J. N. – Polymer, 2000, 41, 7427 – **“The effect of physical aging on the rates of cold crystallization of poly (ethylene terephthalate)”**.

LU, X. F. e HAY, J. N. – Polymer, 2001, 42, 9423 – **“Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly (ethylene terephthalate)”**.

MACLEAN, D. L. – J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18, 625 – **“Use of DTA or DSC in determining crystallization temperatures”**.

MARINELLI, A. L.; ARAUJO, H.B.; SILVA, L.B. e BRETAS, R.E.S. – Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2000, 113. **Avaliação da influência da adição de LCP no processo de cristalização do poli (tereftalato de etileno) (PET)**.

MATHOT, V. B. F. – **“Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers”**. New York: Hanser Publishers, 1993.

MILLER, B. – J. Appl. Polym. Sci., 1967, 11, 2343 – **“Isothermal crystallization measurements on poly (ethylene terephthalate) by differential enthalpic analysis”**.

MILLER, R. G. J. e WILLIS, H. A. – J. Polym. Sci., 1956, 19, 485 – **“An independent measurement of the amorphous content of polymers”**.

MISRA, A. – **“Optical studies of the crystallization and deformation of poly (ethylene terephthalate)”**, University of Massachusetts. (M. Sci. Thesis).

MIYAGI, A. e WUNDERLICH, B. – J. Polym. Sci., 1972, A-2, 10, 1401 – **“Superheating and reorganization on melting of poly (ethylene terephthalate)”**.

MOLINUEVO, C. H.; MENDEZ, G. A. e MÜLLER, A. J. – J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70, 1725 – **“Nucleation and Crystallization of PET Droplets Dispersed in an Amorphous PC Matrix”**.

MORGAN, L. B. – **“Progress In High Polymers”**, J. C. Robbs, and F. W. Peaker Ed., London, 1961, vol 1.

NOGALES, A.; EZQUERRA, T. A.; DENCHEV, Z. e CALLEJA, F. J. B. – Polymer, 2001, 42, 5711 – **“Induction time for cold crystallization in semi-rigid polymers: PEN and PEEK”**.

OSBORN, K. R.; JENKINS, W. A. – **“Plastics Films: Technology and Packaging Applications”**. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1992.

OU, C. F. e HUANG, S. L. – J. Appl. Polym. Sci., 2000, 76, 587 – **“The crystallization rate of poly (ethylene terephthalate) accelerated by co [poly (butylene terephthalate – p – oxybenzoate) copolyesters”**.

OZAWA, T. – Polymer, 1971, 12, 150 – **“Kinetics of non-isothermal crystallization”**.

PETERLIN, A.; FISCHER, E. W. e REINHOLD, C. – J. Chem. Phys., 1962, 37, 1403 – **“Thermodynamic stability of polymer crystals. II. Torsional vibrations of chain molecules”**.

PINGPING, Z. e DEZHU, M. – Eur. Polym. J., 1997, 33, 1817 – **“Double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 1. Samples isothermally crystallized at low temperature”**.

PINGPING, Z. e DEZHU, M. – Eur. Polym. J., 1999, 35, 739 – **“Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 2 Samples isothermally crystallized at high temperature”**.

PINGPING, Z. e DEZHU, M. – Eur. Polym. J., 2000, 36, 2471 – **“Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO_3)”**.

PINGPING, Z. e DEZHU, M. – Eur. Polym. J., 2000, 36, 2471 – **“Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO_3)”**.

PRICE, P. E. – J. Polym Sci., 1960, 42, 49 – **“The growth habit of single polymer crystals”**.

RABELLO, M. S. – **“Estrutura Supermolecular de Polímeros”**. Texto Didático. UFPB, Campina Grande, 1989.

RABELLO, M. S. – **“The Properties and Crystallization Behaviour of Photodegraded Polypropylene”**. PhD Tesis, University of Newcastle upon Tyne, 1996.

RABELLO, M. S. e WHITE, J. R. – Polymer, 1997, 38, 6379 – **“Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – I. Chemi-crystallization”**.

RABELLO, M. S. e WHITE, J. R. – Polymer, 1997, 38, 6389 – **“Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – II. Re-crystallization of degraded molecules”**.

REINSCH, V. E. e REBENFELD, L. – J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59, 1913 – **“Crystallization of poly (ethylene terephthalate) / polycarbonate blends. I. Unreinforced systems”**.

REINSCH, V. E., e REBENFELD, L. – J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59, 1929 – **“Crystallization of poly (ethylene terephthalate) / polycarbonate blends. II. The effects of fiber reinforcement”**.

RICHARDSON, M. J. e SAVILL, N. G. – Polymer, 1977, 18, 413 – **“Enthalpy relaxation in amorphous polymers”**.

RODRIGUES, F.J.; GUILLEN, R. e MENDOZA, M.A. – J. Appl. Polym. Sci., 2000, 75, 78 – **“Solid-state polymerization and bulk crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate) (PET)”**.

RODRIGUEZ, M F. J.; LOPEZ, G. R. e MEDONZA, W. M. A. – J. Appl. Polym. Sci., 2000, 75, 78 – **“Solid-state polymerization and bulk crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate) (PET)”**.

SAJKIEWICZ, P.; CARPANETO, L. e WASIAK, A. – Polymer, 2001, 42, 5365 – **“Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)”**.

SCHULTZ, J. – Polymer Crystallization – Prattice Hall, New Jersey, 1974

SAKURADA, I. e KAJI, K. – J. Polym. Sci., Polym Symp. 1970, 31, 57. – **“Relation between the polymer conformation and the elastic modulus of the crystalline region of polymer”**.

SHARPLES, A. – **“Introduction to polymer crystallization”** – Edward Arnold Publishers, London, 1966.

SILVA, A. M. L. M. V., – **“Cinética de cristalização de poli (tereftalato de etileno) comercial”**, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 1991. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

SKOGLUND, P. e FRANSSON, A. – J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61, 2455 – **“Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone”**.

SPINACÉ, M. A. S., – **“Poli (tereftalato de etileno): reproprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização”**, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2000. Tese de Doutorado em Química.

TAGER, A. – **“Physical Chemistry of Polymers”**, Mir Publishers, Moscow, 1978, cap. 5.

TAKAI, R. e KANEKO, R. – Kobunshi Kagaku, 1972, 29, 336. – **“Study on the rates of crystallization of polymers by the depolarised light intensity method. Improvement of the apparatus and secondary crystallization”**.

TAN, S., SU, A., LI, W. e ZHOU, E. – J. Polym. Sci., Polym. Phys., 2000, 38, 53 – **“New insight into melting and crystallization behavior in semicrystalline poly (ethylene terephthalate)”**.

TAN, S.S.; SU A.H.; LI, W.H. e ZHOU, E. – J. Polym. Sci., Polym. Phys., 2000, 38, 53 – **“New insight into melting and crystallization behaviour in semicrystalline poly (ethylene terephthalate)”**.

TORRES, N.; ROBIN, J. J. e BOUTEVIN, B. – Eur. Polym. J., 2000, 36, 2075 – **“Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding”**.

TURI, E. A.; KHANNA, Y. P. e BANDER, J. A. – **“Effect of diethylene glycol content of polyethylene terephthalate on its thermal transitions”** em Thermal Analysis in Polymer Characterization, Turi E.A. Ed., New York, 1981.

TURSKA, E. e GOGOLEWSKI, S. – Polymer, 1971, 12, 616 – **“Study on crystallization of nylon-6 (polycapramide). Part 1. Isothermal crystallization”**.

VAN ANTWERPEN, F. – Ph.D. Thesis – **“Kinetics of crystallization phenomena of spherulites in poly (ethylene terephthalate)”**, Technische Hogeschool, Delft, 1971.

WELLEN, R. M. R e RABELLO, M. S. – **“Cinética de cristalização a frio do poli (etileno terftalato)”**. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001. Gramado, p. 997-1000.

WOODWARD, A. E. – **“Understanding polymer morphology”**. New York, Hanser Publishers, 1995.

WUNDERLICH, B. – **“ Macromolecular Physics”**, Academic Press, New York, 1976, vol. 2.

YEH, G.S.Y. e GEIL, P. H. – J. Macromol. Sci. Phys., 1967, B1, 235 – **“Crystallization of polyethylene terephthalate from glassy amorphous state”**.

YU, T.; BU, H.; CHEN, J.; MEI, J. e HU, J. – Makromol. Chem, 1986, 187, 2697 – **“The effect of units derived from diethylene glycol on crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)”**.

ZHANG, Y. e GU, L. – Eur. Polym. J., 2000, 36, 759 – **“Study of non-isothermal crystallization kinetics and sequence distribution in poly (ethylene terephthalate – co – isophthalate)”**.

Anexo

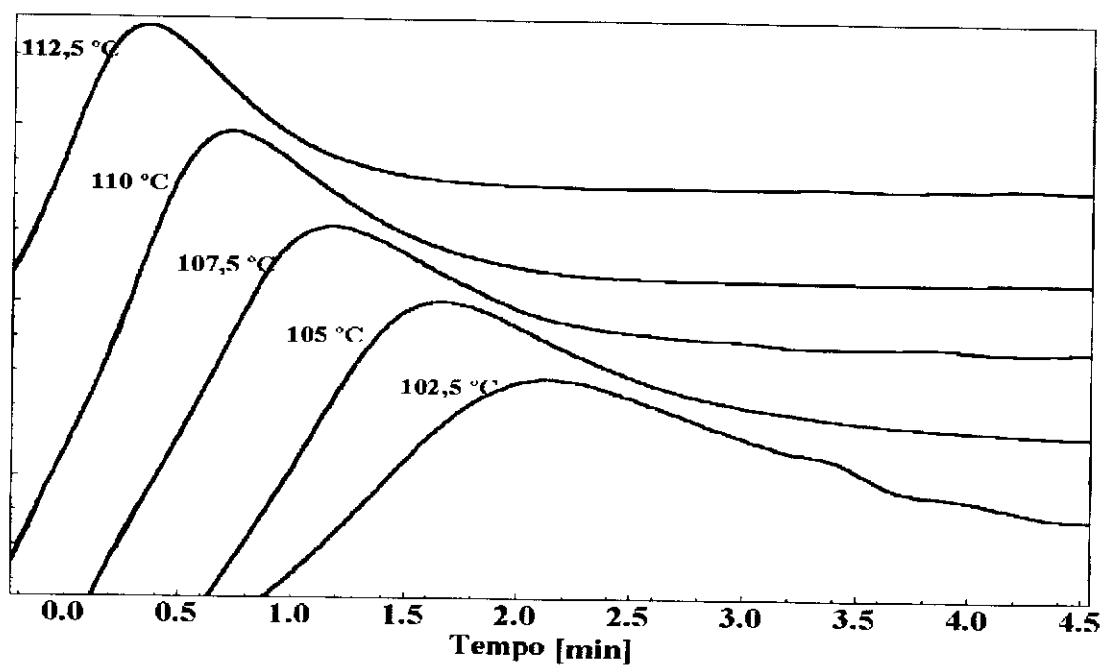


FIGURA 42 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.

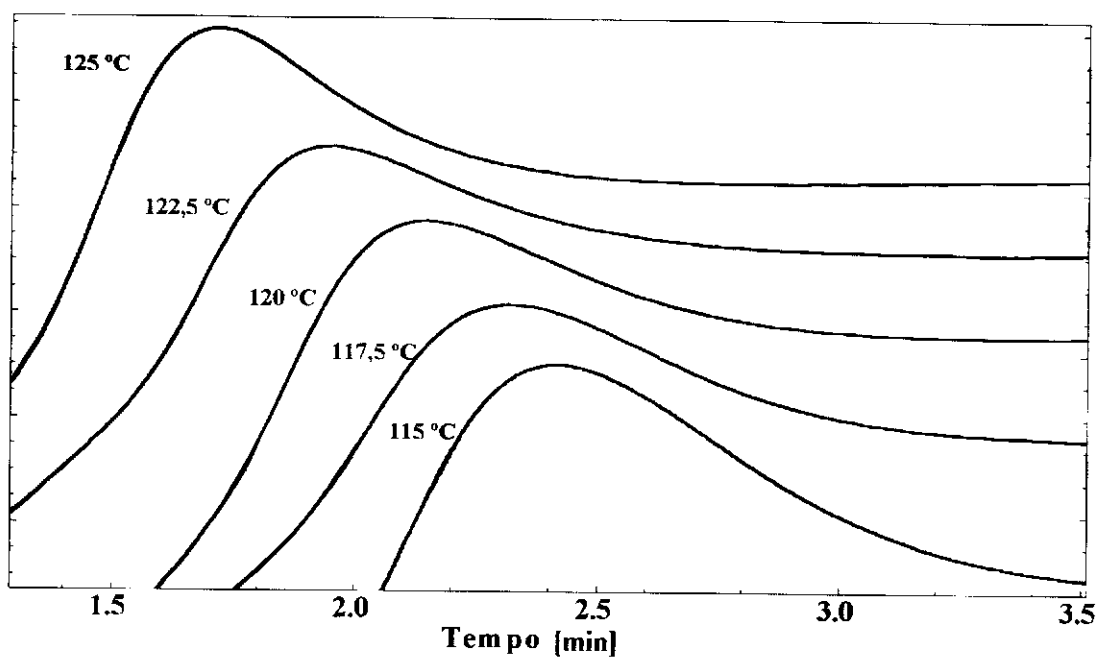


FIGURA 43 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.

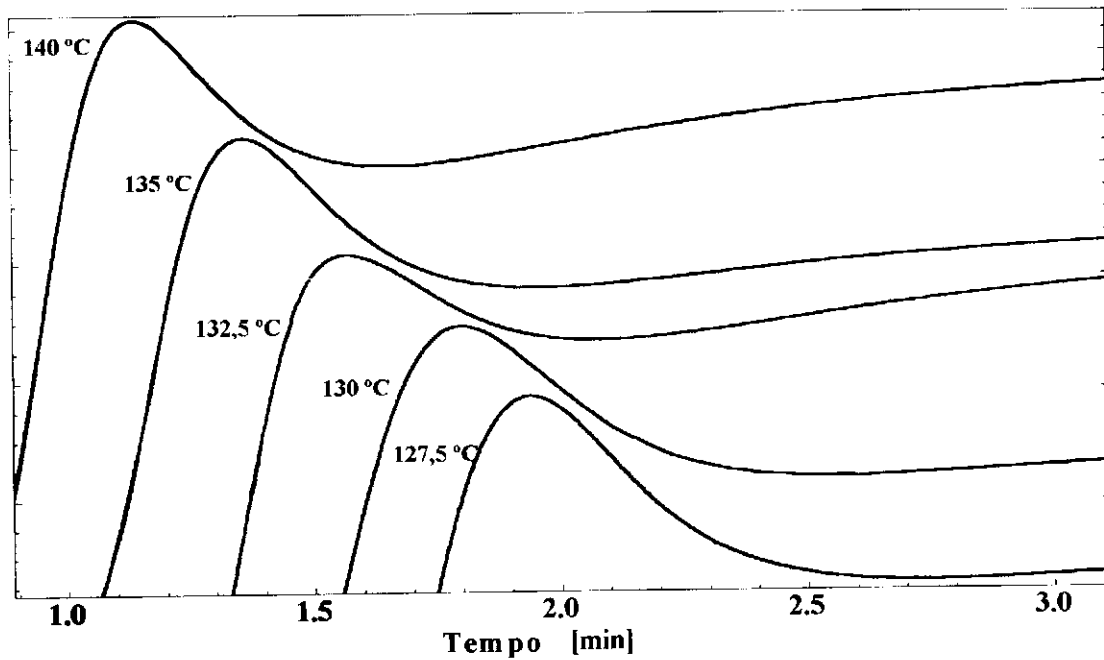


FIGURA 44 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.

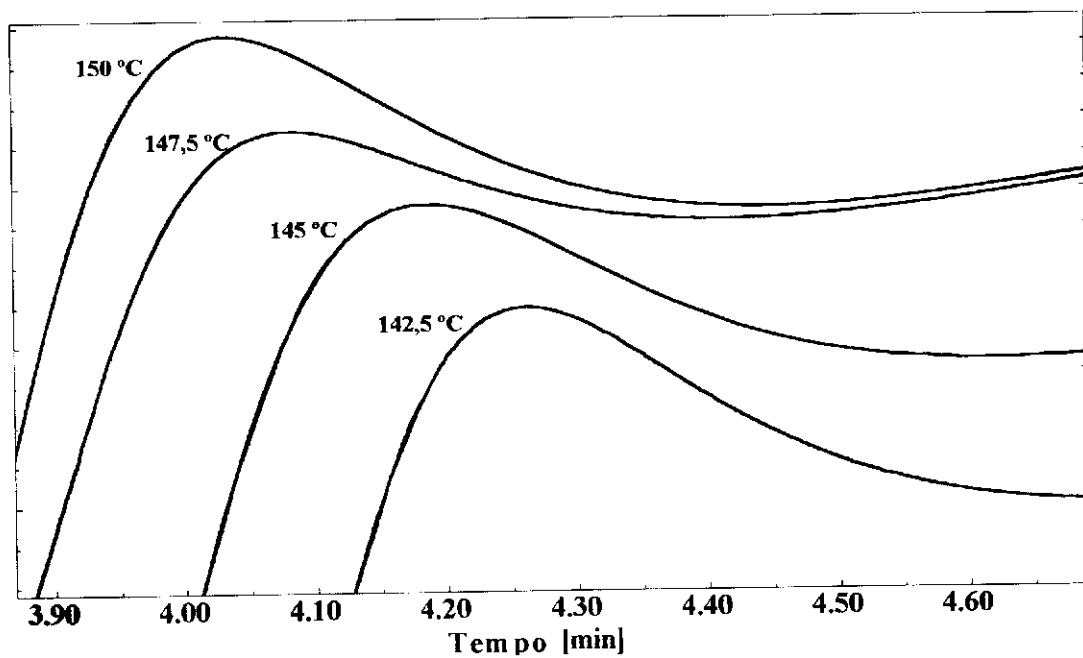


FIGURA 45 - Curvas de DSC para o processo de cristalização isotérmico do PET vítreo, nas temperaturas indicadas.

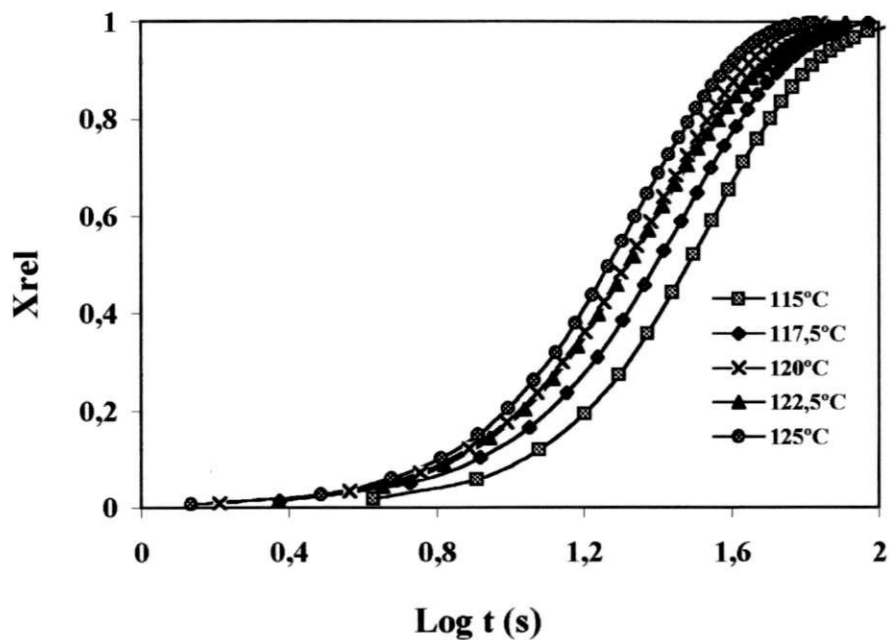


FIGURA 46 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.

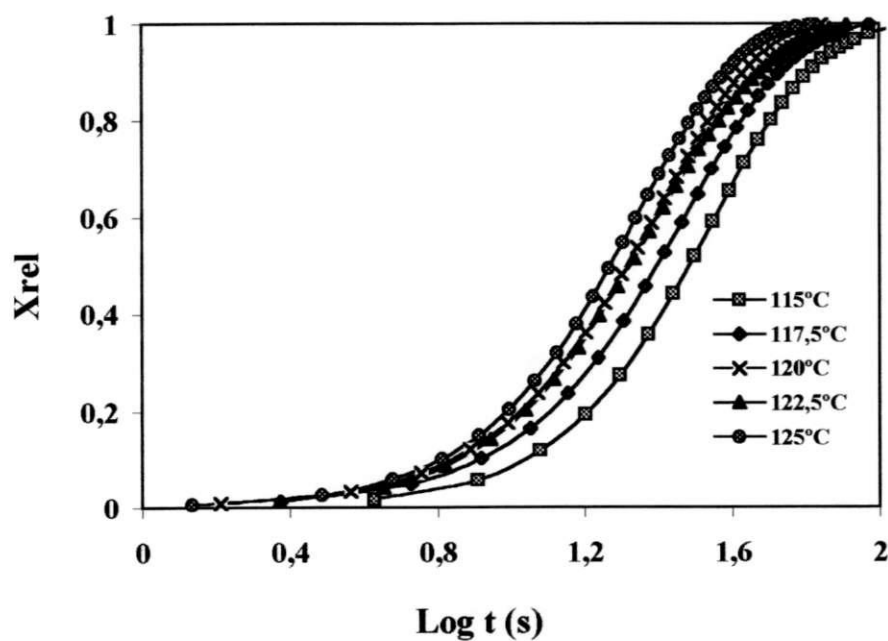


FIGURA 47 - Isotermas para o processo de cristalização a frio do PET.

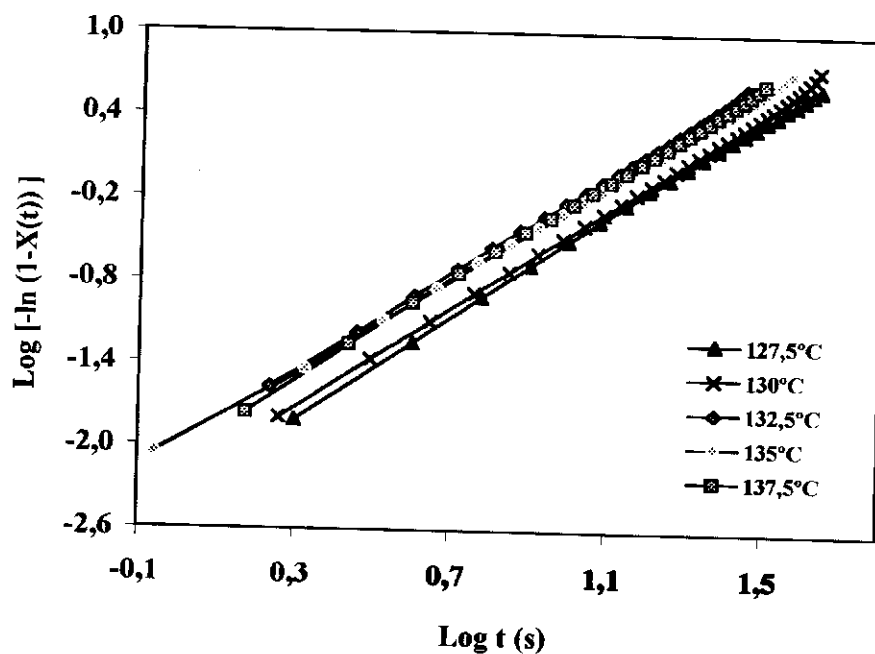


FIGURA 52 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.

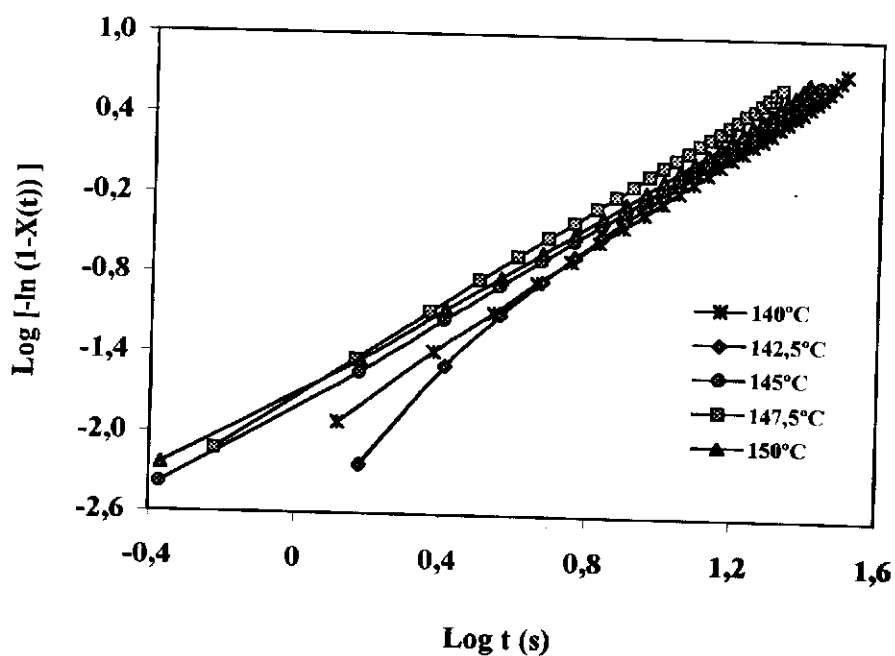


FIGURA 53 - Curvas de AVRAMI para cristalização isotérmica do PET obtidas a diferentes temperaturas de cristalização.